This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

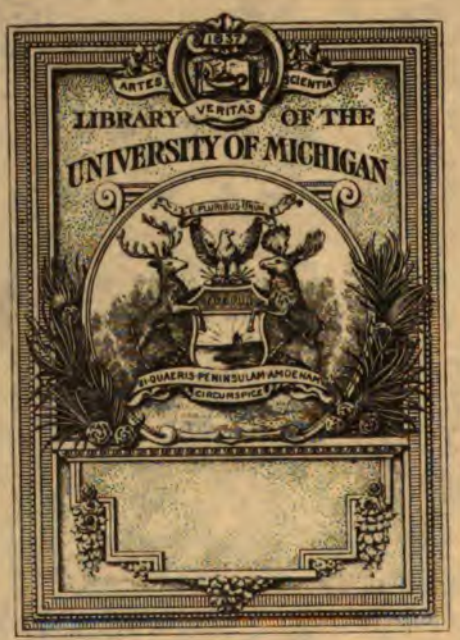
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

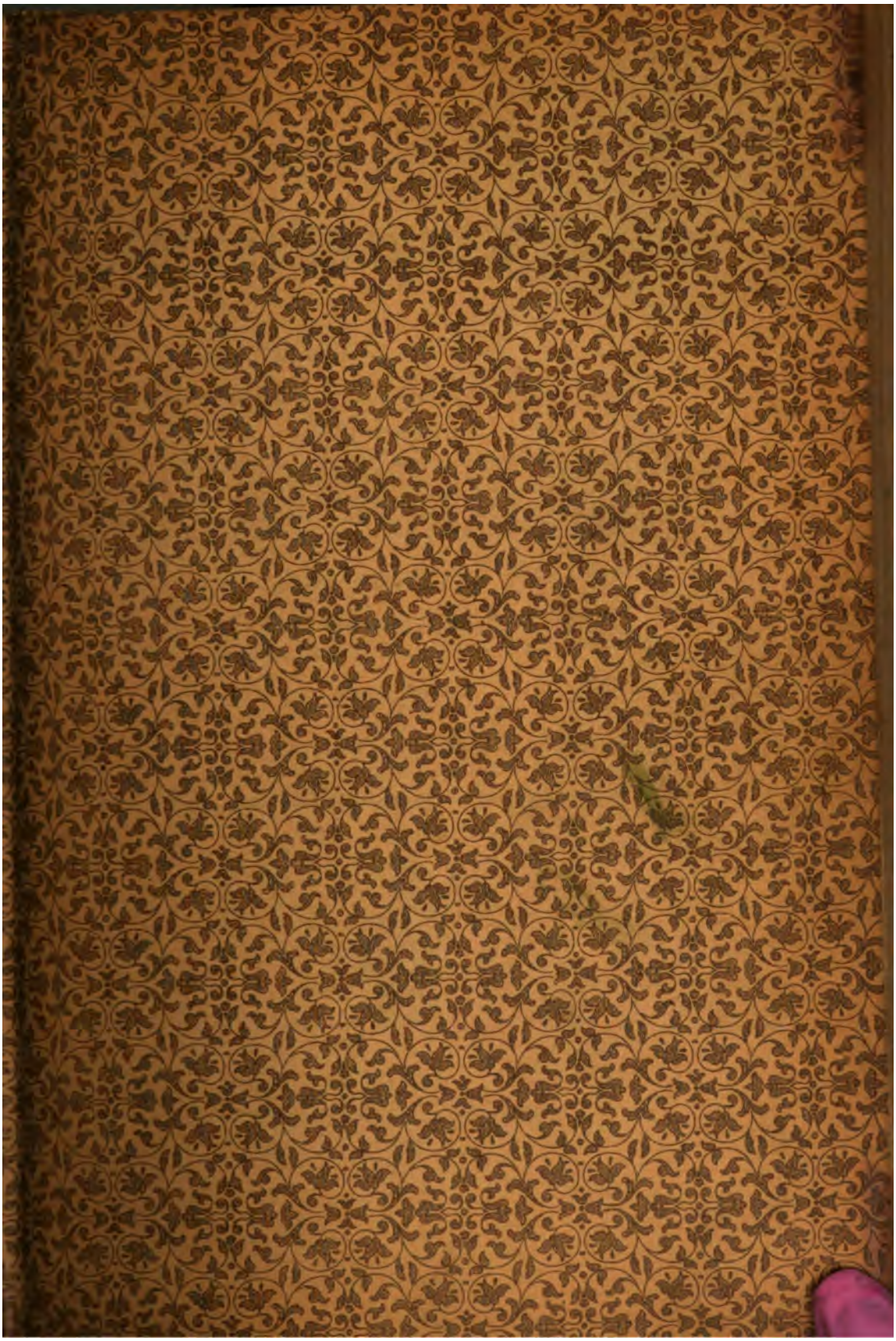
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 454723


ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Chemical Library
QD
75
.L963
1899

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

42761

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

C. Adam, L. Aubry, F. Barnstein, M. Barth, Th. Beckert, C. Bischof, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Erismann, F. Fischer, E. Gildemeister, R. Gaehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, R. Henriques, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, E. O. v. Lippmann, J. Messner, W. Möslinger, C. Moldenhauer, G. J. Neumann, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, G. Pulvermacher, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Erster Band.

Mit 146 in den Text gedruckten Abbildungen.

Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1899.

Alle Rechte, insbesondere das der
Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten.

Vorwort.

Vorliegendes Werk ist dadurch veranlasst worden, dass die dritte Auflage des Böckmann'schen Werkes sich ihrer Erschöpfung näherte und eine neue Auflage in Aussicht genommen werden musste. Leider machte es der Gesundheitszustand des Herrn Dr. Böckmann für ihn unthunlich, sich selbst jener Aufgabe zu unterziehen, und daher trat mit seiner vollen Zustimmung der Herr Verleger wegen dieser Angelegenheit mit dem Unterzeichneten in Verbindung.

Der letztere übernahm es in Folge davon, ein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungsmethoden herauszugeben, welches insofern als vierte Auflage des Böckmann'schen gilt, als es an die Stelle desselben zu treten bestimmt ist, welches aber sonst als ein neues, unabhängig verfasstes und redigirtes anzusehen ist. Von dem Böckmann'schen Werke ist im Wesentlichen nur das übernommen worden, was sich für eine so wichtige litterarische Quelle gebührte, aber die Bearbeiter des grössten Theiles des Werkes sind andere als bei den früheren Auflagen, und auch die Behandlung des Stoffes ist zum Theil wesentlich abweichend.

Die Nothwendigkeit einer gründlichen Aenderung ergab sich schon daraus, dass von den 1922 Textseiten der 3. Auflage allein 961 von Herrn Dr. Böckmann und 154 von seither verstorbenen Verfassern herrühren, also für diese 1115 Seiten, d. h. drei Fünftel des Werkes, von vornherein neue Bearbeiter eintreten mussten. Aber auch von den Verfassern der übrigen Theile waren aus ver-

schiedenen Gründen nicht alle für das neue Werk zugänglich. Soweit dieses noch in den früheren Händen liegt, wird wohl kaum eine grössere Aenderung in der Behandlung eintreten; doch wird auch in diesen Fällen natürlich die gebührende Ergänzung bis zur Gegenwart stattfinden.

Schon aus Raummangel musste davon abgesehen werden, die theoretischen und technologischen Erörterungen der früheren Auflagen hier beizubehalten, so willkommen diese auch vielen Lesern gewesen sind.

Die meisten der Kapitel des Böckmann'schen Werkes finden sich auch in dem gegenwärtigen vor, wenn auch grösstentheils in ganz neuer Bearbeitung; einzelne Abschnitte jenes Werkes wurden jedoch weggelassen, weil ihre oberflächliche Behandlung mit dem sonstigen Charakter dieses Werkes nicht im Einklang gestanden hätte, und andererseits eine eingehende Beschreibung, wie man sie in Veröffentlichungen aus Specialgebieten, nämlich in solchen über Pharmacie, medicinische und gerichtliche Chemie, über Nahrungsmittelanalyse u. s. w., suchen darf, das vorliegende Werk zu einem nicht mehr handlichen Umfange hätte anschwellen lassen. Dafür sind einige andere, früher kurz oder gar nicht behandelte Gegenstände aufgenommen worden. Vollständige Konsequenz ist natürlich in solchen Dingen kaum erreichbar.

Für die Bearbeitung des Stoffes hatte der Herausgeber den Grundsatz aufgestellt, alle wichtigeren Veröffentlichungen auf den betreffenden Einzelgebieten zu berücksichtigen, jedoch nur dasjenige ausführlich (und in diesem Falle mit allen wesentlichen Einzelheiten, wenn auch ohne überflüssige Weitschweifigkeit) zu beschreiben, was nach dem Urtheile des fachmännischen Bearbeiters in erster Linie zur Benutzung in der Praxis des Analytikers empfohlen werden kann, während das Uebrige nur ganz kurz, nach Befinden nur als Citat, erwähnt wird, und überhaupt eine absolute Vollständigkeit in der Aufzählung aller irgend einmal vorgeschlagenen Methoden gar nicht angestrebt wird. Die ausführlicher beschriebenen Methoden sind stets solche, die dem betreffenden Mitarbeiter aus eigener Erfahrung oder auf anderem Wege als

wirklich gute bekannt sind, so dass dieses Werk als zuverlässiger Rathgeber dienen kann.

Die Anordnung des Stoffes ist, wo es angeht, derart, dass bei den verschiedenen Industriezweigen zuerst die Rohstoffe, dann die Zwischenprodukte und die Betriebskontrole und schliesslich die Endprodukte behandelt werden. Die häufiger vorkommenden Operationen und Apparate werden im allgemeinen Theile beschrieben.

Es ist gelungen, für alle Theile des Werkes Bearbeiter zu gewinnen, welche mit dem Gegenstande praktisch vertraut sind; eine nicht unerhebliche Anzahl derselben kann den Rang einer Autorität in ihrem Fache beanspruchen. Umsomehr können die Herren Verfasser, jeder für seine Monographie, direkte Anerkennung fordern und andererseits die Verantwortung dafür selbst übernehmen. Um dies auch äusserlich zum Ausdruck zu bringen, sind die Herren Mitarbeiter nicht nur im Allgemeinen angeführt, sondern sowohl im Inhaltsverzeichniss wie im Text als Verfasser angegeben. Im Uebrigen ist den Herren Mitarbeitern volle Freiheit gelassen und die redaktionelle Thätigkeit im Wesentlichen auf das Aeusserliche und die erforderliche Ausgleichung in Bezug auf den Stoff beschränkt worden. Dadurch kann es freilich vorkommen, dass in Bezug auf die empfohlenen Methoden hier und da Wiederholungen oder auch Widersprüche zwischen den Bearbeitern verschiedener Abschnitte entstehen. Das war eben nicht zu vermeiden und wird in wichtigeren Fällen durch redaktionelle Verweisungen so gut wie möglich abgestellt.

In Bezug auf die von ihm selbst bearbeiteten Theile bemerkt der Herausgeber, dass er Alles, was er aus dem Böckmann-schen Werke als Quelle übernommen hat, als solches kenntlich macht. Dies ist jedoch selbstverständlich nicht auf die umfangreichen Theile ausgedehnt worden, die Böckmann seinerseits den verschiedenen Veröffentlichungen des Herausgebers entnommen hatte. Diese sind hier zum Theil ohne weitere Bezeichnung, zum Theil unter Hinweis auf die Originalveröffentlichungen wiedergegeben. Wo das „Handbuch der Sodaindustrie“ und das „Taschen-

buch für Sodaindustrie“ angeführt sind, bezieht sich dies auf die zweiten Auflagen dieser Werke.

Eine besondere Bemerkung muss noch über die Behandlung der in diesem Werke vorkommenden Tabellen gemacht werden. Man wird diese mit wenigen Ausnahmen zweimal vorfinden, nämlich einmal im Text, um sie für alle Fälle zu besitzen, ein anderesmal in einem besonderen Anhange auf einseitig bedrucktem Papier, so dass man sie nach Belieben aufziehen lassen und im Laboratorium benutzen kann, ohne das Buch selbst am Arbeitstisch aufschlagen zu müssen.

Zürich, im April 1899.

G. Lunge.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Vorwort III

Inhaltsverzeichniss VII

Verzeichniss der Mitarbeiter XXI

Allgemeiner Theil.

Von Prof. Dr. G. Lunge 1

Einleitung 3

Geschichtliches über technisch-chemische Analyse 3. Ziele der technisch-chemischen Analyse 5. Eintheilung der technisch-chemischen Untersuchungsmethoden 6.

Allgemeine Operationen 8

I. **Probenahme** 8

Durchschnittsproben 8.

A. Grobstückige Materialien 10

Mechanische Probenzieher 11. Vertheilung auf Flaschen 13.

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus etc. . . . 14

C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande . . . 14

Probestecher 15.

D. Flüssigkeiten 17

E. Gase 19

II. **Allgemeine Operation im Laboratorium** 20

A. Zerkleinern der Substanz 20

Grobes Pulverisiren von harten Körpern 20. Zähe Substanzen 21. Feines Pulverisiren 21.

B. Abwägen 22

Handwagen 22. Vereinfachungen der Tara 24. Wägeschiffchen 24. Hase's Schnellwage 25. Kunstgriffe beim Wägen 25.

C. Auflösen, Aufschliessen, Abdampfen 26

Verhüten des Spritzens beim Auflösen 26. Abdampftrichter 26. Luftstrom beim Abdampfen 26.

D. Fällen, Auswaschen, Filtriren von Niederschlägen . . . 27

Absitzenlassen 27. Reagentien von bestimmter Stärke 28. Auswaschen 28. Abpipettiren der klaren Lösung 28. Absorption 29. Filtriren 29. Beschleunigung durch Vakuum 29. Gooch-Tiegel 30. Heiss-Filtriren 31. Centrifugirmethode für Niederschläge 31.

Seite

E. Trocknen und Glühen 32
Verbrennung im feuchten Filter 32. Wägung auf getrockneten Filtern 33. Glühen im Platintiegel 34.

F. Erhitzungsvorrichtungen 34
Brenner von Berthelot 34, von Müncke, Teclu; Mehrflammenbrenner 35. Gasöfen von Fletcher, Perrot u. s. w. 36. Asbestpappe, Doppelblech u. s. w. 36. Erhitzen durch Spiritus, Mineralöl, Koks 38.

G. Maassanalyse 39
Kontrole der Eintheilung der Gefässe (Kalibrirung) 39. Rücksicht auf Temperatur 40. Mohr'sches Liter 41. Vorschriften der deutschen Normal-Aichungs-Kommission 41. Andere Vorschriften für Kalibrirung 44. Temperatur-Korrektion für Normalflüssigkeiten 45.

Instrumente für Maassanalyse 46. Büretten 46. Schwimmer 47. Reinigung der Büretten 49. Halter für Büretten 50. Vorrathsflaschen für Normallösungen 50. Ueberlaufvorrichtungen 52. Pipetten 54. Qualität des Glases für Maassanalyse 54.

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie 55. Theorie der Indikatoren nach Ostwald 55, nach Küster 58. Wirkung der Kohlensäure auf Methylorange und Phenolphtaleïn 59. Praktisch angewendete Indikatoren 61. Lackmus 62. Lackmustinktur 62. Azolitmin 63. Aufbewahrung 63. Einfluss der Kohlensäure 64. Wirkung anderer Säuren 65. Anwendbarkeit 65. Lackmuspapier 66. Methylorange 67. Art der Anwendung 68. Einfluss der Kohlensäure 69. Schärfe der Reaktion 69. Anwendbarkeit im Einzelnen 70. Verhalten der schwefligen Säure u. s. w. 71, der salpetrigen Säure 71, der Thonerde 72. Anwendung zugleich mit anderen Indikatoren 72. Dimethylamidoazobenzol 73. Aethylorange 73. Phenolphtaleïn 73. Bestimmung von ätzenden Alkalien in alkalischen Erden neben Karbonaten 73. Von Natriumkarbonat für sich und neben Bikarbonat 74. Basicität der Säuren mit verschiedenen Indikatoren 76. Andere Indikatoren 77.

Normallösungen 79. Allgemeines 79. Normalsäuren 81. Titerstellung mit Natriumkarbonat 82. Andere Methoden 87. Normaloxalsäure 88. Wirkungswerth von Normalsäuren 90. Normalnatronlauge 91. Kalilauge, Barytlösung 93. Wirkungswerth von Normalalkalilaugen 94. Chamäleonlösung 94. Urprüfung 97. (Oxalsäuremethode 98. Eisenmethode 99. Eisenammoniumsulfat 101. Jodometrische Methode 102. Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometermethode 102.) Anwendungen 105. Jodlösung 106. Stärkelösung 107. Urprüfung der Jodlösung 107. Verwendung derselben 109. (Zur Acidimetrie 109.) Natriumthiosulfatlösung 110. Urprüfung 111. Aufbewahrung 113. Arsenlösung 113. Silberlösung 114. Volhard's Rhodanmethode 115.

Seite

H. Gasvolumetrie 116

Azotometer 116. Dietrich's Tabellen für Absorption des Stickgases und für Gewichte eines ccm Stickstoff 120.

Nitrometer von Lunge 122. Für Untersuchung von Nitrose 123. Nitrate, Nitrite, Dynamite, Pyroxylin 126. Analysen mit Anhängefläschchen 128. Anwendungen 129.

Gasvolumeter 130. Lunge's Gasvolumeter 130. Einstellung 132. Reaktions-(Schüttel-)Gefäss 136. Specielle Formen und Eintheilungen 138. Tabelle für Abwägung von Substanzen zur direkten Ablesung von Procenten 140. Anwendung des Gasvolumeters zur direkten Angabe von Gewichten. Anderweitige, analoge Apparate.

Kohlensäurebestimmungs-Apparate 142. Apparat von Lunge und Marchlewski 142.

Universal-Gasvolumeter mit mechanischem Stativ 147.

I. Aräometrie 150

Allgemeines 150. Densimeter 150. Aräometer von Twaddell 151, vom Baumé 151. Andere Aräometer 153. Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer für schwere Flüssigkeiten 154. Vergleichung verschiedener Aräometer für leichte Flüssigkeiten 155. Differentialaräometer 156. Andere Aräometer 157. Bestimmungen des internationalen Kongresses für angewandte Chemie 157.

K. Zug- und Druckmessung 158

Manometer 159. Differentialmanometer 160. Péclet's Aether-Anemometer 163. Tabelle dafür 164.

L. Wärmemessung 164

Quecksilberthermometer 164. Hilfsapparate 166. Pyrometer, Aufzählung der verschiedenen Verfahren 167. Seger'sche Kegel 168. Thermophon etc. 170. Kalorimetrische Pyrometer 171. Elektrische Pyrometer von Siemens 171, von Le Chatelier 173.

M. Berechnung der Analysen 177

Rechentafeln 177. Grenzen der Genauigkeit 178. Atomgewichte 178. Tabelle derselben 179.

Specieller Theil 181

Technische Gasanalyse. Von Prof. Dr. F. Fischer, Göttingen 183

Allgemeines 183. Oberflächliche Beurtheilung von Verbrennungsgasen 184. Probenahme 185.

Apparate und Verfahren zur Untersuchung von Gasen 186

Winkler's Gasbürette 186. Bunte's Bürette 188. Abänderung derselben von Büchner 193. Orsat's Apparat 195. Abänderung desselben von Lunge 199. Hempel's Bürette 201. Dessen Absorptionspipetten 202. Bestimmung von Wasserstoff und Methan 205. F. Fischer's Apparat für Generatorgas, Mischgas oder Wassergas 207. Junker's Gaskalorimeter 213. Fischer's Gaskalorimeter 215.

Seite

Wärmeverluste durch Rauchgase 216. Bestimmung des Gesammtschwefels in Heizgasen 220.

Brennstoffuntersuchung. Von Prof. Dr. F. Fischer, Göttingen 222

Probenahme 222. Wasserbestimmung 223. Aschenbestimmung 223. Koksprobe 224. Bestimmung von Schwefel 226, von Phosphor 227, von Stickstoff 227, von Kohlenstoff und Wasserstoff 228. Dulong's Formel 230.

Direkte Bestimmung des Brennwerthes 230. Kalorimeter von F. Fischer 230, von Berthelot und analoge 234. Abänderung dieses Kalorimeters von Hempel 234, von Kröcker 236.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Von Prof. Dr. G. Lunge 238

Schweflige Säure.

Rohmaterialien 238

I. Schwefel (Rohschwefel) 238, Prüfung auf Arsen 239, auf Selen 241. Spec. Gewicht der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 241. Raffinirter Schwefel 242.

II. Gasschwefel 242.

III. Schwefelkies (und andere Kiese) 244, Bestimmung der Feuchtigkeit 244, des Schwefels 244 (Methode von Lunge 245, andere Methoden der Aufschliessung 247, maassanalytische Methoden der Sulfatbestimmung 248), des Arsens 250, des Kupfers 253, des Bleis 255, des Zinks 255, der kohlensauren Erden 256.

IV. Zinkblende 256. Gesammtschwefel 256, Zink 256, Blei 258, Kalk etc. 259.

Betriebskontrole 259

I. Röstrückstand (Abbrände) von Rohschwefel 259, von Gasschwefel 260, von Schwefelkies 260, von Zinkblende 262.

II. Untersuchung der Röstgase 263

a) Bestimmung des Schwefeldioxydes nach Reich 263, b) der Gesammtsäure nach Lunge 266.

III. Endprodukt 268

Eigenschaften der schwefligen Säure 269. Untersuchung der Sulfitlaugen 269.

Salpetersäurefabrikation 269

Chilisalpeter 270

Qualitative Untersuchung 270. Technische, summarische Salpeterproben 270.

Vollständige Analyse a) Feuchtigkeit 271, b) Unlösliches 271, c) Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron 272, d) Kali 272.

Nitratbestimmung. Aufzählung der Methoden für Bestimmung der Salpetersäure 273. Methode von Ulsch 275. Nitrometrische Methode von Lunge 279. Methode Schlösing-

Seite

Grandeau-Wagner 281. Chromat- und Quarzglühmethode 282. Bestimmung des Perchlorats 283.

Betriebskontrole Analyse des Bisulfats 285.

Salpetersäure. Eigenschaften 285. Einfluss der Untersalpetersäure auf das spec. Gewicht der Salpetersäure 286. Tabelle der spec. Gewichte 288. Korrektion für Temperaturunterschiede 290. Wirksamkeit der N_2O_4 291. Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure 291, des Gesammtsäuregehalts 291. Sonstige Prüfung 292.

Anhang. Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) 294.

Schwefelsäurefabrikation 296

Ausgangsmaterialien 296

Betriebskontrole 296

Untersuchung der Gase 296. Eintrittsgase 296. Kammergase 297. Austrittsgase 297. Bestimmung des Sauerstoffs 297. Untersuchung auf Säuren 298. Stickoxyd 301. Stickoxydul 302. Verlust an Schwefel 302.

Untersuchung der Betriebssäuren 302, Tropfsäure 303. Proben für Gehalt an Nitrose 303. Ausbeute an Säure 304. Gloversäure 304. Gay-Lussacsäure (Nitrose) 304. Bestimmung der salpetrigen Säure nach der Chamäleonmethode 304 (Tabelle dafür 305). Gesammtgehalt an Stickstoffsäuren 305. Reduktion der Volumina von Stickoxyd auf Gewichte von N, NO, N_2O_3, Salpetersäure und Natriumnitrat 307. Verhältniss der drei Stickstoffsäuren zu einander 307.

Endprodukt: Schwefelsäure 308

Spec. Gewichte von Schwefelsäurelösungen bei 15° 309. Korrektion für andere Temperaturen 313, für Verunreinigungen 314. Siedpunkte 314. Gefrierpunkte 315. Qualitative Prüfung der Schwefelsäure 315, auf gasförmige Verunreinigungen 315, auf SO_2, HCl, Stickstoffsäuren 316. Reagens von Griess-Ilosvay-Lunge 317. Prüfung auf Flusssäure, Ammoniak 318, Eisen, Arsen 319.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen 321. Bestimmung von freier Schwefelsäure 321, von schwefliger Säure 321, von salpetriger Säure auf kolorimetrischem Wege 321, von Salpetersäure auf kolorimetrischem Wege 323, von Blei 324, von Eisen 324. Lunge's kolorimetrische Eisenbestimmung 325. Bestimmung der Chloride 327, des Eisens 327.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum) 328. Eigenschaften 328. Gehaltstabellen 329. Reduktion von Gesammt-SO_3 auf freies SO_3 330. Prüfung 331. Quantitative Analyse 331. Probenahme 331. Ausführung der Bestimmung 332. Hahnpipetten

Seite

334. Einfluss der schwefligen Säure 335. Freiberger Methode 337. Methode von Setlik 338.

Sulfat- und Salzsäurefabrikation. Von Prof. Dr. G. Lunge 340

A. Salzsoolen und Salinenbetrieb 340

Allgemeines 340. Analyse der Salzsoolen und Mutterlaugen 341.

B. Kochsalz (Steinsalz) 342

I. Gewöhnliches Salz 343. a) Herstellung der Durchschnittsprobe 343, b) Qualitative Untersuchung 343, c) Quantitative Untersuchung: Wasser 344, Gesammt-Chlor 345, Schwefelsäure 346, Unlösliches, Kalk, Magnesia 346.

II. Denaturirtes Salz 347.

III. Reines Chlornatrium 350.

C. Schwefelsäure 351

D. Sulfat 351

E. Salzsäure 354

Untersuchung der Austrittsgase aus der Salzsäure-Kondensation oder im Kamin 354. Prüfung der Gase beim Hargreaves-Verfahren 355.

Eigenschaften der Salzsäure 356. Specifische Gewichte von Salzsäuren 357. Nachweis der einzelnen Verunreinigungen 358.

Fabrikation der Soda. Von Prof. Dr. G. Lunge 365

I. **Sodafabrikation nach Leblanc** 365

A. Rohstoffe 365. 1. Sulfat 365, 2. Calciumkarbonat 366, 3. Reduktionskohle 366.

B. Betriebskontrole 368. 1. Rohsodaschmelze 368. Freier Kalk, Gesammtkalk, alkalimetr. Titer 370. Schwefelnatrium, Chlornatrium 371. Schwefels. Natron, Karbonisirtes Muster 372. 2. Rohsodalauge 372. Ferrocyankaliumbest. 373. 3. Karbonisirte Laugen 375. Kohlensäurebest. 375. 4. Sodamutterlaugen 376. Best. von Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat neben einander 377. 5. Auslaugerückstand 380. 1. Unoxydirter Sodarückstand 380. Nutzbares Natron 380. Gesammtnatron 381. Schwefel 382. 2. Mond's Schwefelregenerationsverfahren: a) Schwefellaugen 382, b) Ablaufende Fällungslaugen 383. 3. Chance-Claus'sches Schwefelregenerationsverfahren 384.

II. **Ammoniaksodaverfahren** 386

a) Rohstoffe 386, b) Betriebskontrole 387.

III. **Fabrikation der kaustischen Soda** 387

Rohlauge, Ausgesoggte Salze, Bodensatz 388. Kalkschlamm 389.

IV. **Elektrolytische Alkalilaugen** 389

Handelsprodukte der Sodafabrikation 390

A. Calcinirte Soda 390. Spec. Gewichte von Sodalaugen 391. Alkalimetrischer Titer 393. Handelsprobe 396. Weitere Bemerkungen 398. Prüfung auf spec. Gewicht 398. Klarheit der

Seite

Lösung 400. Feinheitsgrad etc. 401. Vollständige Analyse 401. Sekundasoda 405. Chemisch reine Soda 407.

B. Krystallsoda 409.

C. Kaustische Soda (Aetznatron) 410. Spec. Gewichte von Natronlaugen 411. Probenahme 411. Untersuchung 412. Kaustisches Sodasalz 413.

D. Bikarbonat 413. Qualitative Prüfung 414. Quantitative Untersuchung 415, nach Böckmann 415, nach Sundström 416, nach Lunge 418.

Die Industrie des Chlors. Von Prof. Dr. G. Lunge, Zürich 421

A. Ausgangsmaterialien 421

I. Braunstein 421. Feuchtigkeit 421. Aktiver Sauerstoff 422. Kohlensäure 425. Salzsäure zur Zersetzung 426.

II. Kalkstein 426.

III. a) Kalk, gebrannter 427, b) gelöschter 428. Kalkmilch 428.

B. Betriebskontrole 428

I. Darstellung des Chlors mittels natürlichen Braunsteins 428.

II. Weldon-Verfahren 429.

III. Deacon-Verfahren 431.

IV. Chlorkalkfabrikation 437. Untersuchung der Kammerluft beim Oeffnen auf Chlor 437.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali 439. Bestimmung des Chlorats 439, der anderen Körper 440.

C. Endprodukte 441

1. Chlorkalk 441. Vergleichung der Chlorkalkgrade 442. Spec. Gewichte von Chlorkalklösungen 442. Bestimmung des bleichenden Chlors nach Gay-Lussac 442, nach Graham-Otto 443, durch Jodometrie 444, nach Penot 444, nach Lunge 446, nach Vanino 447. Gewicht von 1 ccm Chlor in mg 449.

2. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen 450. Bestimmung von freier unterchloriger Säure 450. Untersuchung von unterchloriger Säure und freiem Chlor 451. Bestimmung des chlorsauren Salzes 452, des Chlorid-Chlors 452, der Kohlensäure 453, des freien und kohlensauren Alkalis 453.

3. Chlorsaures Kali 454. Nachweisung von Salpeter 454.

4. Flüssiges Chlor 455.

Kalisalze. Von Dr. L. Tietjens, Leopoldshall 456

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis 456

Fällung als Kaliumplatinchlorid ohne Abscheidung der Schwefelsäure nach Vogel-Häfke 456. Methoden zur Umgehung der Wägung des Kaliumplatinchlorids 457. Methode von Lindo-Gladding 458. Filtration des Kaliumplatinchlorids 460. Bestimmung als Perchlorat 460. Darstellung des Platinchlorids 460,

Seite

der Ueberchlorsäure 461. Weitere Vorschläge zur Bestimmung des Kalis 463.

Specieller Theil. I. Stassfurter Salze 464

A. Rohsalze (Carnallit, Kainit, Sylvinit, Hartsalz, Bergkieserit) 464.

a) Platinmethode 464. b) Ueberchlorsäuremethode 466. c) Vollständige Analyse der Rohsalze 466.

B. Zwischenprodukte 468.

C. End- und Nebenprodukte 468.

1. Chlorkalium. a) Platinmethode 468. b) Ueberchlorsäuremethode 469. c) Nebenbestandtheile 469 (Chlornatrium, Chlormagnesium, Wasser, Unlösliches etc.).

2. Schwefelsaures Kali. Allgemeine Bemerkungen 471. Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia. a) Platinmethode 472. b) Ueberchlorsäuremethode 472. Calcinirte Düngesalze (Kalidünger) 473.

II. **Kalisalpeter** 473

A. Rohstoffe. 1. Chilisalpeter 473. 2. Chlorkalium 474.

B. Zwischenprodukte 475.

C. Endprodukt (Kalisalpeter) 476.

III. **Potasche** 476

A. Rohstoffe. 1. Stassfurter Chlorkalium und Kaliumsulfat 476. 2. Kalkstein und Kohle 477. 3. Schlempenkohle 477.

B. Zwischenprodukte 478.

C. End- und Nebenprodukte. 1. Reinere Pottasche 479. 2. Unreinere, Melassen- oder Schlempenkohlenpottasche 481. 3. Hydratisirte Pottasche 482. 4. Schmelzrückstand 482.

Cyanverbindungen. Von C. Moldenhauer, Frankfurt a. M. 483

I. **Einfache Cyanide** 483

1. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethoden 483.

2. Maassanalytische Bestimmungsmethoden 484. Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 485. Kirschlorbeer- und Bittermandelölwasser 486. Cyankalium 486. Bestimmung nach Liebig 487, nach Fordos und Gélis 489. Cyannatrium, Cyanammonium, die Cyanide der Erdalkalien, Cyanquecksilber 489.

II. **Doppelcyanide** 490

1. Ferrocyankalium (Gelbes Blutlaugensalz) 490. Bestimmung in Gasreinigungsmassen 490. Blaubestimmung nach Knublauch 491, nach Zulkowsky 492, nach Moldenhauer und Leybold 493, nach Drehschmidt 494, nach Anderen 495.

Handelsprodukte: a) Ferrocyankalium 496. b) Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) 496. c) Ferrocyannatrium 497.

2. Andere Cyandoppelsalze 497.

Seite

3. Rhodanverbindungen 498. Bestimmung in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse 498. Bestimmung neben Chloriden 499. Eigenschaften des Rhodanammoniums 500, des Rhodankaliums 500.

Thonanalyse. Von Prof. Dr. C. Bischof, Wiesbaden 501

A. Die chemische Analyse 501. Bedeutung der einzelnen Thonbestandtheile: Thonerde 501. Kieselsäure, Magnesia, Kalk 502. Eisen, Alkalien etc. 503.

Chemische Untersuchung 503. Qualitative Untersuchung 504, Quantitative 505. Gang der Thonanalyse nach Bischof 505. Vorbereitung 505. Bestimmung des Wassers 506, der Kieselsäure 506, der Thonerde 507, des Mangans 508, von Magnesia, Kalk etc. 509, des Sandes und Muttergesteins 509, der Alkalien 510, der Titansäure 510, des Schwefels 511, der freien Thonerde 511.

Abgekürzter Gang 511.

Rationelle Analyse 513, nach Seger 514. Bemerkungen dazu 515. Untersuchung von Lunge und Millberg über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu ätzenden und kohlensauren Alkalien 515. Schlüsse daraus über die anzuwendenden Lösungsmittel 517, über die zu lösenden Kieselsäurearten 518, über den analytischen Werth der Methoden 519.

B. Pyrometrische Prüfungsmethoden 519

Ziel 519. Probekörper 520. Titrirmittel: Quarz 521, Thonerde 521. Mischung beider 521. Darstellung der Proben 521. Kennzeichen des Nichtschmelzens 522. Glühen 523.

Methoden 523. Allgemeine Gesichtspunkte 523. Normalthone 526. Gang der pyrometrischen Untersuchung 528. Segerkegel 530. In der Praxis benutzte Methoden 531.

Die Untersuchung der Thonwaaren. Von K. Dümmler, Charlottenburg 532

A. Physikalische Untersuchungsmethoden 532

1. Bestimmung der Dichte. a) Volumgewicht 533, b) Spec. Gewicht 534, c) Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit 534, d) Wasserdurchlässigkeit 535.
2. Struktur und Härte. a) Struktur des Scherbens 535, b) Glasurrisse 536, c) Härte 536.
3. Abnutzungsfähigkeit. a) Prüfung auf Abschleifen 537, b) Prüfung auf Zähigkeit 537.
4. Prüfung auf Festigkeit 538.
5. Prüfung der Wetterbeständigkeit. a) Prüfung auf schädliche Einlagerungen 539, b) Prüfung auf Frostbeständigkeit 540.
6. Prüfung auf Feuerbeständigkeit 540.

B. Chemische Untersuchung 541

1. Allgemeine Analyse. a) Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate 541, b) Bestimmung des Gehaltes an Aluminiumoxyd 543.
2. Bestimmung der löslichen Salze 543.

Seite

3. Prüfung auf Säurebeständigkeit 544.
4. Prüfung der Glasuren auf Verwitterbarkeit 545.

C. Anhang. Prüfung der Dachschiefer 546

Thonerdepräparate. Von Prof. Dr. G. Lunge, Zürich 548

Rohmaterial. Analyse des Bauxits 548

Betriebskontrole: Rückstand 549. Aluminatlauge 550. Filterpressekuchen 550.

Thonerdepräparate 550. I. Schwefelsaure Thonerde. A. Qualitative Untersuchung 551. B. Quantitative Analyse, Bestimmung von Thonerde durch Gewichtsanalyse 552, durch Maassanalyse 553, des Eisens 555, der freien Säure 557, der anderweitigen Bestandtheile 558.

II. Kali-, Natron- und Ammoniakalaun 558.

III. Natriumaluminat 559.

IV. Thonerde 560.

Thonerdehydrat 561. Kalcinirte Thonerde 561.

V. Aluminiumsalze für Färberei etc. 562.

Glas. Von Prof. C. Adam, Wien 563

Definition 563.

I. **Rohmaterialien** 563

Aufzählung 563. 1. Kieselsäure 564. 2. Borsäure und Borate 566. 3. Alkalische Flussmittel: Pottasche, Soda 567. 4. Kalk 568. 5. Bleioxyd 568. 6. Anderweitige Oxyde etc.: Zinkoxyd und Baryt 569, Flussspath 570, Glasscherben 570. 7. Entfärbungsmittel (Braunstein u. s. w.) 570. 8. Färbemittel 571.

II. **Zusammensetzung und Prüfung des Glases.**

A. Zusammensetzung des Glases 574

Verschiedene Arten von Gläsern.

B. Prüfung des Glases auf Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und chemische Agentien 576

Erscheinungen der Verwitterung 576. Wirkung der Säuren, Alkalien etc. 576. Methoden für Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegen Wetter und Chemikalien 580.

C. Analyse des Glases 582

Qualitative Untersuchung 582. Ermittelung sämmtlicher Bestandtheile ausser Kieselsäure, Borsäure und Fluor 582. Prüfung auf Borsäure und Fluor 583.

Quantitative Glasanalyse 585. Vorbereitung der Substanz 585. 1. Analyse bleifreier Gläser. Aufschliessung 585. Bestimmung der Kieselsäure 587, der Basen 588. Aufschliessung mit Flusssäure (Alkalibestimmung) 589. 2. Analyse der Bleigläser 591. Halbkrystallgläser 591. Bleikrystallglas 593. 3. Borsäurehaltige Gläser 594. 4. Fluorhaltige Gläser 595. 5. Phosphorsäurehaltige Gläser 596. 6. Farbgläser 597.

Seite

Die Mörtelindustrie. Von Dr. Carl Schoch, Berlin 599
Grundstoffe 599. Geologische Klassifikation 599.

I. **Kalk.** A. Kalkstein 601. Vorprüfungen 603. Calcimeter von Dittrich 604, von Scheibler-Dittrich 605, von Baur 606. Bestimmung des Kalks durch Titriren 607, des Thons im Kalk 607.
a) Exakte Analyse 608. Feuchtigkeit 608. Glühverlust 609. Kohlensäure 610. Unzersetztes 610. Kalk 611, Magnesia, Schwefelsäure 612.
B. Aetzkalk 613. Chemische Prüfungen, Stehvermögen, Löschfähigkeit 614. Ausgiebigkeit 615.
C. Kalkmörtel. Festigkeit 617. Bestimmung des Kalkes 618. Kalkmilch 621.

II. **Hydraulische Zuschläge zum Kalk** 621
Natürliche Puzzolanen, künstliche Puzzolanen 622. Schlackencemente 623.

III. **Hydraulische Mörtel** 624
A. Natürliche hydraulische Kalke. 1. Der eigentliche hydraulische Kalk 625. Kieselsäure + Rest 626. Sesquioxyde 627. Eisenoxydul, Schwefelsäure 629. Thongehalt 629. Eigenschaften der eigentlichen hydraulischen Kalke 630. Technische Prüfungen 630.
2. Romancement 631. Hydraulisches Modul 632. Technische Prüfungen 632.
3. Dolomit- resp. Magnesiacement 634.
B. Künstliche hydraulische Kalke (Portlandcement etc.) 635. Materialien: Thon 635, Mergel 637. Sandgehalt, Schlämmproben 638. Fertiger Cement, Bestimmung der Alkalien 641, Magnesia 642. Begriffserklärung des Portlandcements 643. Klinker 644. Specifisches Gewicht, Volumenometer 645. Mahlungsgrad 648. Sandgehalt 649. Prüfung auf Abbinden 650. Temperaturerhöhung: Schwindrisse 652. Volumbeständigkeit 653. Glühprobe, Darrprobe 654. Kochprobe 655. Ausdehnung 656. Bauschinger's Tastapparat 656. Festigkeit 658. Mechanische Apparate für Herstellung der Probekörper 660. Prüfung auf Zugfestigkeit 664, auf Druckfestigkeit 666. Apparat von Amsler-Laffon 666, von J. Weber 669. Adhäsionsfestigkeit 670. Biegungsfestigkeit 670. Mörtelausgiebigkeit 673. Wasserdurchlässigkeit 673. Frostbeständigkeit 674. Abnutzbarkeit 675. Normen von Fresenius für Erkennung von Verfälschungen 657.

IV. **Gyps** 676

Litteratur über Mörtel 677

Die Luft. Von Prof. Dr. F. Erismann, Zürich 678
Allgemeines 678. 1. Kohlensäure 679. Methode von Pettenkofer 679. Herstellung der Lösungen 680. Ausführung der Bestimmung 682. Reduktion des Luftvolums 683. Modifikation der Methode von Pettenkofer 684. Methode von Lewaschew

Seite

685. Minimetrische Methode von Lunge und Zeckendorf 687. Gasvolumetrische Methoden 689. Mittlerer Kohlensäuregehalt 690.
2. Ozon 690.
3. Wasserstoffsuperoxyd 692.
4. Ammoniak; albuminoides Ammoniak 693.
5. Salpetrige (und Salpeter-) Säure 694.
6. Organische Substanz 695.
7. Kohlenoxyd 696. Quantitativ 700.
8. Schwefelwasserstoff 701.
9. Schweflige Säure 702.
10. Chlor, Salzsäuredämpfe 703.

Trink- und Brauchwasser. Von Prof. Dr. F. Erismann, Zürich . . . 704
Allgemeines 704. Probenahme 704. Prüfung der physikalischen Eigenschaften 705.

Chemische Untersuchung 706
1. Abdampfrückstand 706. Glühverlust 707. 2. Härtebestimmung nach Clark 708. Bleibende Härte 711. Einfluss der Magnesiasalze 712. 3. Kalk und Magnesia 713. 4. Chlor 714. 5. Schwefelsäure 715. 6. Organische Substanzen 715. Oxydirbarkeit durch Chamäleon 717. 7. Ammoniak 722. Nesslerisiren 722. Andere Bestimmungsmethoden 725. 8. Albuminoid-Ammoniak 726. 9. Salpetrige Säure 728. Quantitative Bestimmung durch Colorimetrie mit Jodzinkstärkelösung 731, sonstige 732. 10. Salpetersäure 733. Quantitative Bestimmung 735, nach Schulze-Tiemann 736, nach Trommsdorff 736, nach Ulsch 739. 11. Kohlensäure 742, qualitativ 743, quantitativ nach Trillich 743. Gesammtkohlensäure 747. Gebundene Kohlensäure 748. 12. Sauerstoff 749, nach Mohr-Lévy 749, nach Schützenberger-Risler 752, nach L. W. Winkler 752. 13. Eisen 756. 14. Blei 757.

Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke. Von Prof. Dr. G. Lunge, Zürich 759

Abwässer. Von Dr. E. Haselhoff, Münster i. W. 762
Klassifikation der Abwässer 762. Probenahme 764. Chemische Untersuchung: Vorprüfung 766. Untersuchung im Laboratorium 767. 1. Abdampfrückstand und Glühverlust 768. 2. Suspendirte und gelöste organische und unorganische Stoffe 768. 3. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener 769. 4. Verbrauch an Chamäleon bezw. Oxydirbarkeit 769. 5. Alkalinität 770. 6. Freie Säure 771. 7. Ammoniak 771. 8. Salpetrige Säure 772. 9. Salpetersäure 773. Zinkeisenmethode 773. Methode von Schulze-Tiemann 774. 10. Suspendirter und gelöster organischer Stickstoff in Ammoniak 776. 11. Organisch gebundener Stickstoff 776. 12. Schwefelwasserstoff 777. 13. Chlor 777.

Seite

14. Bestimmung der übrigen Mineralstoffe 778. 15. Eiweissverbindungen, Zucker, Stärke, Hefe 778. 16. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs 779. 17. Kohlensäure 780. 18. Nachweis von Auswurfsstoffen 781. 19. Nachweis von Leuchtgasbestandtheilen im Wasser 782. 20. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gährversuche mit den Abwässern 782.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer 784.

Die Verunreinigung der Gewässer und ihre Schädlichkeit 784. 1. Schädlichkeit für die Fischzucht 785. 2. Schädlichkeit für die Viehzucht 787. 3. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke 788. 4. Schädlichkeit für den Boden 789. 5. Schädlichkeit für die Pflanzen 790. 6. Schädlichkeit für das Grund- und Brunnenwasser 790.

Boden. Von Dr. E. Haselhoff, Münster i. W. 791

Bodenarten 791. **A. Mineralboden.** 1. Probenahme 792. 2. Mechanische Untersuchung 793. Schlämmanalyse 794. 3. Physikalische Untersuchung 795. a) Absorptionsgrösse für Pflanzennährstoffe 796. b) Wasserfassende Kraft 797. 4. Chemische Untersuchung. a) Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasser 798. b) Behandlung mit kalter koncentrirter Salzsäure 799. c) Behandlung mit heisser koncentrirter Salzsäure 801. d) Behandlung mit koncentrirter Schwefelsäure 801. e) Behandlung mit Flusssäure 801.

Bestimmung einzelner Bestandtheile des Bodens. a) Hygroskopisches Wasser 802. b) Chemisch gebundenes Wasser 802. c) Humus 802. d) Kohlensäure 804. e) Gesammtstickstoff 805. f) Ammoniakstickstoff 805. g) Salpetersäurestickstoff 805. h) Stickstoff in Form von organischen Verbindungen 806. i) Chlor 806. k) Schwefel 806. l) Eisenoxydul 807. m) Kupfer und Blei 808. n) Zink 809.

B. Moorboden. 1. Probenahme 809. 2. Untersuchung des Moorbodens 810. 3. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens 811.

Mitarbeiter des Handbuches der chemisch-technischen Untersuchungsmethoden.

C. Adam, Professor an der Kunstgewerbeschule des K. K. Oest. Museums für Kunst und Industrie, Wien: **Glas.**

Prof. Dr. **L. Aubry,** Kgl. Bierversuchsstation, München: **Bier.**

Dr. **F. Barnstein,** Kgl. landw. Versuchsstation, Möckern: **Futterstoffe.**

Prof. Dr. **M. Barth,** Direktor der Kais. landw. Versuchsstation f. Elsass-Lothringen. Colmar: **Wein.**

Th. Beckert, Direktor der Kgl. Hüttenschule, Duisburg: **Eisen.**

Prof. Dr. **C. Bischof,** Wiesbaden: **Thonanalyse.**

Dr. **O. Böttcher,** Kgl. landw. Versuchsstation, Möckern: **Düngemittel.**

Prof. Dr. **C. Councler,** Hann. Münden: **Gerbstoffe.**

Dr. **Karl Dieterich,** Helfenberg b. Dresden: **Harze, Drogen, Galenische Präparate.**

K. Dümmler, Charlottenburg: **Thonwaaren und Dachschiefer.**

Dr. **A. Ebertz,** Assistent am physiol. Laboratorium, Hohenheim: **Spiritus.**

Prof. Dr. **C. v. Eckenbrecher,** Charlottenburg: **Stärke und Dextrin.**

Prof. Dr. **F. Erismann,** Zürich: **Wasser und Luft.**

Prof. Dr. **F. Fischer,** Göttingen: **Technische Gasanalyse; Brennstoffuntersuchung**

Dr. **E. Gildemeister,** Leipzig-Gohlis: **Aetherische Oele.**

Prof. Dr. **R. Gnehm,** Zürich: **Anorganische und organische Farbstoffe und deren Ausgangsprodukte; Prüfung der Gespinnstfasern.**

Oscar Guttmann, Ass. M. Inst. C. E., F. I. C., London: **Sprengstoffe.**

Dr. **E. Haselhoff,** agrikulturchem. Versuchsstation, Münster i. W.: **Bodenanalyse; Abwässer.**

Dr. **Rob. Henriques,** Berlin: **Fette, Oele, Firnisse, Anstrichfarben; Seife, Kerzenfabrikation, Glycerin; Kautschuk.**

W. Herzberg, 1. Ass. mech.-techn. Versuchsanst. Charlottenburg: **Papier.**

Dr. **D. Holde,** Abtheilungsvorsteher Kgl. mech.-techn. Versuchsstat., Berlin: **Petroleum, andere Mineralöle, konsistente Fette, Paraffin, Ceresin; Schmiermittel.**

Wladimir Jettel, Fabrikbesitzer, Partenkirchen: **Zündwaaren.**

Dr. **H. Köhler,** Direktor der Chemischen Fabrik u. Asphaltwerke, Worms: **Steinkohlentheer.**

Dr. **Edm. O. v. Lippmann,** Direktor der Zuckerraffinerie, Halle: **Zucker.**

Prof. Dr. **G. Lunge,** Zürich: **Allgemeiner Theil; Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz, Sulfat, Salzsäure, Soda, Industrie des Chlors, Thonerdepräparate, Wasser für technische Zwecke.**

Dr. **J. Messner,** Chemiker i. H. E. Merck, Darmstadt: **Organische Präparate.**

Dr. **W. Möslinger,** Neustadt a. d. Haardt: **Weinsäure, Weinstein.**

Direktor **C. Moldenhauer,** Gold- und Silberscheidanstalt, Frankfurt a. M.: **Cyanverbindungen.**

Dr. **G. J. Neumann,** Loschwitz-Dresden: **Dinte.**

Dr. **J. Pässler,** Direktor der deutschen Versuchsanst. f. Lederindustrie, Freiberg i. S.: **Leder.**

Dr. **O. Pfeiffer,** Chemiker der städt. Gas- u. Wasserwerke, Magdeburg: **Gasfabrikation und Ammoniak.**

Prof. Dr. **O. Pufahl,** Kgl. Bergakademie, Berlin: **Metalle ausser Eisen, Metallsalze.**

Dr. **G. Pulvermacher,** Zuckerraffinerie Halle a. S.: **Zucker.**

Direktor **O. Schluttig,** Loschwitz-Dresden: **Dinte.**

Dr. **Carl Schoch,** Privatdocent, Berlin: **Mörtel, Cement.**

Dr. **G. Schüle,** Kgl. technol. Institut Hohenheim: **Braunstein, Liköre, Essig.**

Dr. **L. Tietjens,** Chefchemiker des Verkaufssyndikats der Kaliwerke, Leopoldshall: **Kalisalze und Salpeter.**

Allgemeiner Theil.

Von

Prof. Dr. Georg Lunge
in Zürich.

Einleitung.

Die technisch-chemische Analyse ist bis zu einem gewissen Grade jedenfalls so alt, wie die chemische Technologie überhaupt und umfasste stets einerseits viele Operationen, die aus der allgemeinen chemischen Analyse, wie sie für wissenschaftliche Zwecke sich ausbildete, herübergenommen wurden, andererseits aber auch gewisse praktische Proben, die grossentheils durch Zufall oder als Nachahmung von Fabrikationsprocessen im kleinen Maassstabe in den mit der Chemie zusammenhängenden Gewerben aufkamen. Aber auch ganze Klassen von Operationen, die heutzutage in der allgemeinen analytischen Chemie einen breiten Raum einnehmen, sind ursprünglich nur als „technische" Methoden erfunden und anerkannt worden. In erster Linie gilt dies von der Maassanalyse, die allerdings schon im Beginn dieses Jahrhunderts durch Descroizilles (1806) und Vauquelin begründet worden war, aber damals nur für die Kontrole und Werthbestimmung von technischen Objekten (Säuren und Alkalien) diente. Auch Gay-Lussac knüpfte noch hieran an; seine Methoden für Chlorimetrie (1824), Alkalimetrie (1828), Silberbestimmung (1832), sowie die Einführung der Permanganatmethode für Bestimmung des Eisens durch Margueritte (1846) gingen durchaus aus Bedürfnissen der Technik hervor und wurden zunächst nur in dieser angewendet.

Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts, vielerorts noch über diese hinaus, blieben die „Titrirmethoden" von den Lehrern der Chemie an den Hochschul-Laboratorien in ihrem Lehrplane unberücksichtigt, weil man auf sie mit einiger Geringschätzung als „technische" Methoden herabsah, deren Verfolgung der den Studirenden beizubringenden wissenschaftlichen Genauigkeit nur schaden könne. Dieser Standpunkt liess sich freilich nicht mehr festhalten, nachdem Bunsen's Abhandlung über die volumetrische Analyse mittels Jodlösung (1853) gezeigt hatte, dass man hiermit eine die meisten Gewichtsanalysen übertreffende Genauig-

keit erlangen könne, und nachdem andere Forscher, in erster Linie Friedrich Mohr (seit 1855), das Gebiet der volumetrischen Analyse in ungeahnter Weise erweitert hatten.

Bis dahin besass man nur Leitfäden und Lehrbücher der analytischen Chemie überhaupt, die aber nur die Mineralanalyse auf gewichtsanalytischem Wege und die organische Elementaranalyse umfassten, allenfalls schon mit Beiziehung einiger maassanalytischer Methoden. Die Methoden für Untersuchung der Produkte der chemischen Industrie und der sich an diese anschliessenden Gewerbe waren, soweit überhaupt veröffentlicht, in allen möglichen Büchern und Zeitschriften zerstreut und mussten von den dabei Interessirten mit grosser Mühe, natürlich auch immer nur mit sehr ungenügendem Erfolge, zusammengesucht werden.

Es wurde daher allgemein mit grossem Danke begrüsst, als Bolley im Jahre 1853 sein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen veröffentlichte, das schon im ersten Jahre fast vollständig vergriffen war, aber erst 1861 in zweiter Auflage erschien. In dieser finden wir von 475 Seiten etwa die Hälfte durch einen kurzen Abriss der allgemeinen analytischen Operationen, Methoden und Apparate, sowie der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse eingenommen, wie sie in jedem Werke über analytische Chemie zu finden war; die zweite etwas grössere Hälfte behandelt Schiesspulver, Bleichmittel, Ackererde, Farbmaterialien, Brennmaterialien, Fette, Oele, Beleuchtungsmittel, Seife, Bier, Wein, Zucker, Stärke, Milch, Thee, Kaffee etc., Spinnfasern, Gerbmaterialien, Düngmittel, aräometrische Bestimmungsmethoden etc.

Für die damalige Zeit war das Werk Bolley's, trotz seines bescheidenen Umfanges, in der That ungemein wichtig, so unzureichend es auch nach unseren heutigen Begriffen erscheinen muss. Aber es hatte doch die Bahn eröffnet und hatte einen Grundsatz eingeführt, dem wir auch noch heute Rechnung tragen müssen und dem Bolley folgenden Ausdruck giebt (in der Vorrede zur 2. Auflage seines Werkes):

„. . . dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mittheilungen oder eigener Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in der Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, dass zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsicheres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt — ich halte ihn aber für völlig leer —, dass mit dem Propagiren solcher Aushülfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese lässt sich im Aufsuchen rationellerer oder präciserer gewiss nicht irremachen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaaren oder

Gewerbsprodukten zu befassen, jeden auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heissen müssen."

Hier ist es also schon deutlich ausgesprochen, dass man in der „technischen Analyse" auch solche Methoden anwenden dürfe und anwenden müsse, die vor einem rein wissenschaftlichen Forum nicht Stich halten, aber nur als Nothbehelf, also nur so lange, als sie nicht durch bessere, auf rationeller Basis ruhende ersetzt sind, und es ist kaum nöthig zu sagen, dass das Bestreben aller Betheiligten stets dahin gehen muss, das letztere Ziel zu erreichen, worin ja auch in dem seit Bolley's erster Auflage verflossenen halben Jahrhundert sehr viel geleistet worden ist. Aber auch heut und in aller absehbaren Zukunft werden für technische Zwecke doch immer sehr zahlreiche Methoden im Gebrauch sein, die in den Lehrbüchern der wissenschaftlichen chemischen Analyse und in den Universitäts-Laboratorien keine Stelle finden und auch nicht finden sollen. Die technischen Untersuchungsmethoden haben sich eben, entsprechend der auf allen Gebieten der Wissenschaft unvermeidlichen Specialisirung, für sich und nach ihrer eigenen Richtung entwickelt und fügen sich meist nicht ein in den Lehrplan, wie er für den analytisch-chemischen Unterricht der Hochschul-Laboratorien durch lange Erfahrung fast überall ziemlich gleichförmig festgestellt worden ist. Dies gilt in noch höherem Grade von der Untersuchung organischer als von derjenigen anorganischer technischer Produkte und Processe. Rein empirische Proben sind hierbei häufig ganz unvermeidlich; aber auch viele, an sich durchaus wissenschaftlich begründete Methoden werden hier angewendet, die keinen Platz in dem gewöhnlichen Lehrgang der chemischen Analyse finden. Alles das kann nur an den technischen Hochschulen in späteren Semestern als „technische Analyse" berücksichtigt werden.

Besondere Erwähnung muss auch noch das Bedürfniss der Praxis finden, den Betrieb der Fabrikationen durch chemische Analyse zu kontroliren und zu reguliren. Hierbei kommt es in den meisten Fällen ganz und gar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit an; wenn man eine solche überhaupt erreichen könnte, so würde dies für die Betriebskontrole keinen grösseren Werth als eine annähernde Bestimmung haben. Unendlich wichtiger ist es im Gegentheil, das Ergebniss der Kontrolbestimmung so rasch als möglich zu besitzen, damit man den Betrieb danach einrichten könne. In solchen, in der Technik ungemein häufig vorkommenden Fällen sind analytische Methoden, welche zu langsam zum Ziele führen, ganz ausgeschlossen; wenn man auch (was ja praktisch nicht angeht) eine ganze Schaar von hoch wissenschaftlich gebildeten Analytikern an die Arbeit stellte, so würden deren Berichte post festum kommen und völlig werthlos sein, während einfache, durch einen Empiriker („Titrirjungen") schnell auszuführende Proben dem Betriebsleiter alle wünschens-

werthe Auskunft geben. Meist ist hier eine grosse Genauigkeit weder erreichbar noch erforderlich; doch giebt es Fälle, wo auch hier, bei äusserster Schnelligkeit der Ausführung, ein Grad von Genauigkeit eingehalten werden muss und von den ausschliesslich damit beschäftigten Empirikern wirklich erreicht wird, der selbst dem in aller Musse im Laboratorium arbeitenden, wissenschaftlich gebildeten Chemiker imponirt. Das kommt z. B. im Eisenhüttenbetrieb vor, und die heut zu Tage in dieser Riesenindustrie erreichte Sicherheit in der Qualität des Produktes ist zum grossen Theile auf die Ausbildung von „technischen" Analysen-Methoden zurückzuführen, welche äusserste Schnelligkeit mit staunenswerther Genauigkeit verbinden.

Beim Einkauf der Rohmaterialien und Verkauf der Fabrikate kann man meist dem Chemiker längere (doch kaum je beliebig lange) Zeit zur Analyse gestatten. Auch hier bringt es die Natur des Gegenstandes häufig mit sich, dass man empirische, mehr oder weniger rohe Methoden anwenden muss; aber wo es irgend angeht, wird man für obige Zwecke nach besseren Methoden arbeiten, und oft genug wird hier von dem Fabrik-Chemiker eine Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmungen verlangt, die man in rein wissenschaftlichen Laboratorien schon als eine sehr schöne Leistung anerkennen müsste, die der Fabrikchemiker erst durch lange Uebung erlangen kann und die so mancher Assistent oder auch Professor nicht ohne weiteres erreicht!

Die technisch-chemischen Untersuchungsmethoden umfassen nach obigen Ausführungen folgende Klassen von Arbeiten:

1. **Untersuchung von Rohmaterialien der Fabrikation,** wobei häufig ganz genaue chemisch-analytische Methoden zur Anwendungkommen, in anderen Fällen aber rohere Proben theils genügen können, theils mangels besserer Methoden genügen müssen und oft auch eine physikalische, mikroskopische oder anderweitige äusserliche Untersuchung anzustellen ist.

2. **Kontrole des Betriebs** durch chemische Analyse, ebenfalls oft unter Hineinbeziehung nicht eigentlich chemischer Methoden (der specifischen Gewichte, Druckverhältnisse u. s. w.). Hier kommen meist möglichst schnell ausführbare und mithin oft weniger genaue Methoden zur Anwendung.

3. **Untersuchung der Endprodukte,** die namentlich da, wo eine Garantie dafür geleistet werden muss, zuweilen nach ganz genauen Methoden ausgeführt werden muss, oft aber sich nur mit äusserlich leicht wahrnehmbaren Kennzeichen begnügt.

In allen drei Klassen können ganz verschiedene Arten von Untersuchungen erforderlich sein, nämlich:

a) Qualitative Untersuchung, meist nur auf die Nachweisung irgend einer Verunreinigung gerichtet.

b) Quantitative Bestimmung nur eines Hauptbestandtheiles, welcher den Gegenstand einer Garantie beim Ein- und Verkauf, oder den leitenden Punkt im Betriebe betrifft.

c) Quantitative Bestimmung von Nebenbestandtheilen, wobei auch wieder ganz verschiedene Gesichtspunkte auftreten, nämlich:

α) Nebenbestandtheile, welche als nützlich Gegenstand einer Garantie bilden, wie Kohlenstoffgehalt im Stahl.

β) Nebenbestandtheile, welche als schädliche Verunreinigungen nicht über ein gewisses Maximum hinausgehen sollen, z. B. Phosphor im Stahl, Chloride im Kalisalpeter.

γ) Nebenbestandtheile, deren Bestimmung zur indirekten Ermittelung des Gehaltes an dem Hauptbestandtheile dienen soll, wie bei der Untersuchung des Chilisalpeters.

d) Quantitative Bestimmung mehrerer Bestandtheile, gewöhnlich als Vereinigung der beiden Klassen b und c, d. h. Bestimmung des Hauptbestandtheiles und daneben noch einer oder mehrerer wichtiger Verunreinigungen, z. B. bei der Analyse der schwefelsauren Thonerde die Bestimmung von Thonerde, Eisen und freier Säure, bei der Untersuchung von Eisenerzen Bestimmung des Eisens, Schwefels und Phosphors.

e) Untersuchung gewisser durch das Objekt auszuübender Wirkungen, sei es quantitativ oder auch nur qualitativ, z. B. das Färbevermögen von Farbstoffen, die Zähigkeit von Schmierölen, der Entflammungspunkt von Petroleum.

f) Untersuchung auf gewisse, vom Handel geforderte äussere Eigenschaften: Farbe, Glanz, Dichte, Festigkeit u. s. w.

g) Vollständige chemische Analyse nach allen Richtungen; wird für technische Zwecke nur ganz ausnahmsweise erfordert, kann aber doch, z. B. bei neuen Vorkommen von Erzen u. dergl., in Frage kommen.

Alle diese verschiedenen Klassen von Untersuchungen sind im vorliegenden Werke vertreten und finden sich je nach den Umständen des Falles bei den einzelnen Industrien, nach welchen der Stoff vertheilt ist. Dabei wird eine allgemeine Kenntniss chemisch-analytischer Operationen und im Besonderen der Mineralanalyse und der organischen Elementaranalyse vorausgesetzt, wie sie durch mehrjähriges Studium an einem Hochschul-Laboratorium oder Instituten mit ähnlichen Zielen erworben wird. Immerhin werden aber an den betreffenden Stellen alle die besonderen Apparate und Ausführungsvorschriften beschrieben, wie sie im Einzelfalle zur Erzielung eines für technische Zwecke brauchbaren Resultates erfordert oder nützlich sind, auch da, wo sonst allgemein bekannte Methoden in Anwendung kommen. Natürlich nehmen aber die speciell für die Technik ausgearbeiteten und in den wissenschaftlichen

Laboratorien wenig oder gar nicht geübten Methoden den breitesten Raum ein.

Im allgemeinen Theile beschreiben wir nur solche Operationen und Apparate, welche nicht nur für irgend welche ganz specielle Methoden (bei denen sie ja doch aufgeführt werden müssen), sondern in allgemeinerer Weise und für verschiedenartige Zwecke angewendet werden, mit Fortlassung des jedem Chemiker von seiner Lehrzeit her Bekannten und unter Hervorhebung desjenigen, was in technischen Laboratorien zur Erleichterung der Arbeit von Nutzen ist.

Allgemeine Operationen.

I. Die Probenahme.

Schon hier begegnen wir einer Schwierigkeit, die für den rein wissenschaftlichen Analytiker so gut wie gar nicht besteht und deren Vorhandensein von ihm häufig nicht genügend gewürdigt wird; vielleicht noch häufiger aber ist der nicht wissenschaftlich gebildete Techniker damit gar nicht bekannt, und entstehen dann schwere Irrthümer und grosse Verluste. Dies bezieht sich natürlich auf die Herstellung einer die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materiales wirklich repräsentirenden Durchschnittsprobe. Es kommt z. B. vor, dass ein Unternehmer dem Professor an irgend einer Lehranstalt ein Stück Mergel aus einem Steinbruch bringt und wissen will, ob sich dieser Mergel zum Brennen auf Cement eignen wird, dass von diesem Stück eine genaue Analyse gemacht und daraus ein Schluss auf die Brauchbarkeit des ganzen Steinbruchmateriales zur Cementfabrikation gezogen wird! Bei einem alten griechischen Schriftsteller wird gespottet über einen Mann, der sein Haus verkaufen wollte und zur Information für etwaige Käufer einen Ziegel als Probe auf den Markt brachte; dies ist zwar drastischer, aber kaum verkehrter als die oben (aus der Erfahrung) angeführte und in recht vielen ähnlichen Fällen auftretende Verkehrtheit.

Selbst da, wo die Sache viel leichter ist oder doch zu sein scheint, wird oft auch von den Nächstbetheiligten die Schwierigkeit der Ziehung einer wirklichen Durchschnittsprobe nicht genügend gewürdigt. Wie leicht wird z. B. bei der Probenahme von Steinkohlen ein erheblicher Fehler begangen, indem ein grösseres Stück Schwefelkies mit in das Muster gelangt — oder auch in umgekehrter Richtung! Aber selbst beim Probe-

ziehen von pulverigen Materialien können noch grobe Irrthümer oder auch absichtliche Täuschungen vorkommen, wenn nicht in ganz richtiger Weise verfahren wird.

Weitaus am schwierigsten ist die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe bei grobstückigem Materiale, erheblich leichter bei feinerem Korn, noch leichter bei pulverigem Materiale, am leichtesten im Allgemeinen bei Flüssigkeiten, schwieriger wieder bei Gasen. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wo die Berührung mit der Luft während der Probenziehung und Zerkleinerung des Musters die Beschaffenheit desselben durch Verdunstung, Wasseranziehung, Oxydation u. s. w. verändern kann. Hier sind dann ganz specielle Vorsichtsmaassregeln nöthig, die an den betreffenden Stellen näher angeführt sind.

Es ist unnöthig zu sagen, dass die genaueste Analyse werthlos ist und dass unendliche Irrthümer und Streitigkeiten entstehen müssen, wenn bei der Probenahme gefehlt worden ist; hierauf muss also unbedingt ebensoviel Sorgfalt wie auf die analytische Arbeit im Laboratorium verwendet werden.

Am schwierigsten ist, wie bemerkt, die Probenahme bei stückigem Material und ganz besonders da, wo der werthvolle Bestandtheil nur in kleiner Menge und in sehr ungleicher Vertheilung darin vorkommt, wie z. B. bei Edelmetallerzen, oder da, wo gewisse, sehr schädliche Verunreinigungen in ebenso ungleicher Vertheilung darin enthalten sind. Die hieraus entspringenden Unannehmlichkeiten haben wohl zuerst dahin geführt, dass man erstens für die Probenziehung ganz bestimmte Regeln aufgestellt hat, und dass sich zweitens der Gebrauch eingebürgert hat, in wichtigeren Fällen die Operation der Entnahme der Proben, die Zerkleinerung derselben und die Reduktion auf die dem Chemiker einzuhändigende Substanz kontradiktorisch in Gegenwart von Vertretern beider Parteien oder aber eines von ihnen bestimmten Unparteiischen vorzunehmen. Meist werden mit dem schliesslich erhaltenen Durchschnitts-Muster mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt und mit dem Siegel beider Parteien verschlossen.

Die folgenden Vorschriften können natürlich nicht beanspruchen, die schwierige, hier vorliegende Aufgabe in absolut richtiger Weise zu lösen; sie können nur eine Annäherung daran darstellen, thun dies aber wohl in mindestens ebenso guter Weise, wie jede andere irgendwo übliche Weise. Im Wesentlichen beruhen sie auf den in des Verfassers „Taschenbuch für die Sodafabrikation“ etc., 2. Aufl., S. 238 ff. enthaltenen Vorschriften, die unter Mitwirkung einer Anzahl erfahrener Fabrikanten entstanden sind, doch sind sie nicht nur ausführlicher, sondern auch durch anderweitige Erfahrungen ergänzt.

In vielen Fällen, namentlich in den organischen chemischen In-

dustrien, aber auch z. B. bei kaustischer Soda, rauchender Schwefelsäure etc. müssen in Folge der eigenthümlichen Beschaffenheit der betreffenden Substanzen die Proben in ganz bestimmter, nur für den betreffenden Fall giltiger Art gezogen werden. Hierüber findet sich das Nöthige nicht in diesem allgemeinen Theile, sondern bei den einzelnen Abschnitten.

A. Grobstückige Materialien.

Hierher gehören Kohlen, Erze für den Hüttenbetrieb, Schwefelkies, Braunstein u. s. w., die meist in ganzen Schiffsladungen, Kanalbooten oder Eisenbahnwagen abgehen und ankommen. Die kontradiktorische Probenziehung erfolgt bei Wassertransport in der Regel im Ankunftshafen, bei der Ueberladung auf Eisenbahnwagen oder, falls die Fabrik oder Hütte das Gut an ihrem eigenen Landungsplatz empfängt, auf diesem bei der Entladung in Rollwagen oder andere Transportgefässe. In anderen Fällen muss man die Probenahme bei der Ankunft des Eisenbahnzuges in der Fabrik vornehmen, ehe oder während das Material ausgeladen wird. In allen diesen Fällen wird die Probenahme zweckmässig mit dem Verwiegen verbunden. Die Probenziehung aus einem schon ausgeladenen grossen Haufen von stückigem Material ist immer eine sehr unsichere Sache und sollte möglichst vermieden werden. Abgesehen von den allgemeinen, auch bei den oben erwähnten Arten der Probenziehung unvermeidlich auftretenden Schwierigkeiten kommen im letzteren Falle noch zwei neue hinzu: erstens die Veränderung des Wassergehaltes durch Verdunstung, Einregnen, Senkung des Wassers nach unten u. s. w., zweitens das Verrollen der gröberen Stücke, welches die Masse noch ungleichartiger als sonst macht.

Man muss von Materialien der hier in Frage stehenden Art um so grössere Proben entnehmen, je grösser und ungleichmässiger die Stücke sind. Vor Allem muss darauf gesehen werden, dass das Verhältniss zwischen den stückigen Theilen und dem fast nie fehlenden feineren Pulver in der zunächst zu erhebenden grossen Probe so gut wie irgend möglich repräsentirt ist, da häufig eine wesentliche Verschiedenheit in der Qualität zwischen den gröberen und feineren Theilen besteht.

Wenn die Stücke nicht über Apfelgrösse hinausgehen und einigermaassen gleiche Dimensionen haben, so genügt es, von jeder Fördereinheit[1]) mittels einer etwa 5 kg fassenden Schaufel eine Probe herauszunehmen. Bei gröberem und in jedem Falle bei ungleichmässigem Korn

[1]) So wollen wir die vom Krahne gehobenen Förderkübel oder Rollwagen oder sonstigen Gefässe nennen, in denen das Material aus dem Schiffsraum oder sonstwie zur Waage oder auf den Lagerplatz transportirt wird.

ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit eine ganze Fördereinheit, z. B. den zehnten oder zwanzigsten Wiegekübel, auf einen besonderen Raum zu stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Hierbei muss, wie oben bemerkt, möglichst Sorge getragen werden, das Verhältniss zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster möglichst richtig wiederzugeben.

Das Durchschnittsmuster wird nun zunächst gröblich, d. h. etwa auf Walnussgrösse, zerkleinert. Je nach den Umständen wird man dies durch Handarbeit oder durch eine mechanische Vorrichtung (etwa ein Stachelwalzwerk oder einen Steinbrecher) vornehmen, muss aber jedenfalls Sorge tragen, dass alle gröberen Stücke mit zerkleinert werden, auch wenn dies etwas Mühe machen sollte. Das zerkleinerte Gut wird durch mehrmaliges Hin- und Herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet und aus diesem ein kleineres Muster entnommen. Zu diesem Zwecke schneidet man am besten zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen durch die ganze Masse durch heraus und fügt dazu vier kleinere Posten aus der Mitte der entstehenden Quadranten. Die Gesammtmenge dieses verkleinerten Musters muss mindestens 10—12 kg betragen; bei sehr ungleichartigem Material muss man erheblich darüber noch hinausgehen, und gerade bei dieser Operation muss man die oben geschilderte Vorsicht zur Erzielung eines wirklichen Durchschnittsmusters ganz besonders anwenden. Man wird dann manchmal gezwungen sein, die oben beschriebene Operation zu wiederholen, indem man das erste grössere Muster in einen konischen Haufen zusammenschaufelt, wieder flach ausbreitet und nun wieder wie oben zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen und etwas aus den Ecken herausticht.

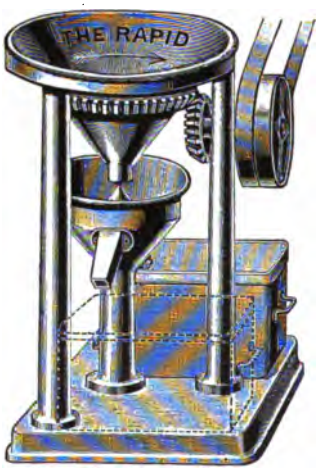
Um die Probenahme leichter und zuverlässiger zu gestalten, sind verschiedene mechanische Probenzieher konstruirt worden. Von diesen sei hier nur der in England viel eingeführte „Rapid Sampler“ von P. Clarkson (Sutton, Surrey) in Fig. 1 (a. f. S.) gezeigt. Das ihm zu Grunde liegende Princip ist dies: eine grosse Zahl von Spiralen aus dem durch den Apparat hindurchgehenden Materiale herauszuschneiden, wobei man die Gewichtsverhältnisse beliebig reguliren kann. Man kann diese Maschine für Flüssigkeiten, Pulver, körnige oder stückige Substanzen verwenden. Sie eignet sich auch sehr gut zum gleichmässigen Vertheilen eines Musters auf mehrere Probeflaschen (s. u.). Ausführliche Beschreibung: Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 214.

Das so erhaltene reducirte Muster wird nun weiter zerkleinert. Man kann sich hierzu auch noch einer mechanischen Vorrichtung bedienen, aber nur dann, wenn diese auf vollständigste Reinigung nach jedem Gebrauche eingerichtet ist. Meist wird wohl aber hier mit der

Hand gearbeitet. Das Nächstliegende ist das Zerstossen in einem grossen Eisenmörser. Dies ist jedoch nicht die beste Methode, denn das völlige Herausbringen des Pulvers aus dem Mörser ist nicht ganz leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Dadurch wird nicht nur die Gleichförmigkeit des Musters beeinträchtigt, sondern es können auch leicht unbemerkt Theile in dem Mörser zurückbleiben und das nächste Muster verunreinigen. (Vgl. über Zerkleinerungsvorrichtungen den nächsten Abschnitt.)

Mehr zu empfehlen ist daher die Anwendung einer dazu besonders hergestellten flachen Gusseisenplatte von 0,8 bis 1 m im Quadrat mit aufstehendem Rande von 5—10 cm Höhe, der an einer Stelle unterbrochen ist, um das Pulver leichter herabkehren zu können. Diese

Fig. 1.



Platte sollte, um nicht leicht zu zerbrechen, 20—25 mm stark und ganz massiv und horizontal gebettet sein. Das auf höchstens Walnussgrösse reducirte Muster wird auf dieser Platte mittels eines schweren Handhammers weiter zerkleinert, das Probegut von Zeit zu Zeit durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung geschüttet und das darauf zurückbleibende Grobe immer wieder mit dem Hammer behandelt, bis schliesslich alles durch das Sieb gegangen ist. Dabei kann man mit weit grösserer Sicherheit als in einem Mörser auf völlige Reinlichkeit achten.

Die so erhaltenen 10—12 kg (oder mehr) werden nun wieder flach ausgebreitet und daraus durch gründliches Durchmischen und Ausstechen von sich kreuzenden Streifen etc. ganz wie oben ein nochmals reducirtes Muster von 1—2 kg hergestellt. Dieses wird nochmals durchgemischt und daraus die den Parteien, bezw. deren Chemikern zuzustellenden

Einzelmuster entnommen, am besten in folgender Weise. Drei, vier oder mehr weithalsige Flaschen (Pulvergläser) von 100—200 ccm Inhalt werden auf einem Bogen Papier ganz dicht nebeneinander aufgestellt; man entnimmt dem reducirten Muster eine Handvoll und führt die Hand so über die Gläser hinweg, dass etwas von der Substanz in jedes der Gläser fällt. Dies wiederholt man, bis die Gläser ganz gefüllt sind. Die Manipulation mit der Hand ist sicherer als diejenige mittels einer kleinen Schaufel u. dgl., wobei das Gröbere immer vorrollt und zuviel davon in die vorderen Gläser gelangt.

Wenn die Gläser gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schliessenden Korken verstopft, die man dicht über dem Flaschenhalse abschneidet und gut versiegelt. Dabei wird bei kontradiktorischer Probenahme das Siegel beider Parteien in der Art angebracht, dass man ohne dessen Verletzung den Kork nicht herausziehen kann.

Das Zerkleinern, Durchmischen und Füllen der Flaschen muss so schnell als möglich vorgenommen werden, um zu vermeiden, dass aus feuchter Waare Wasser verdunstet oder dass umgekehrt Wasser (unter besonderen Umständen auch Sauerstoff oder Kohlensäure) aus der Atmosphäre angezogen wird.

Der Laboratoriumschemiker übernimmt die versiegelten Flaschen, notirt das (natürlich unverletzt vorzufindende) Siegel und die angeklebte Aufschrift, öffnet die Flasche, schüttet deren Inhalt auf Glanzpapier, mischt schnell durch und entnimmt zunächst, wo es auf Bestimmung der Feuchtigkeit ankommt, zu diesem Zwecke ohne weiteres Pulvern ein hinreichend grosses Muster, bis zu 100 g. Der Rest wird weiter gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung hindurchgegangen ist. Bei weicheren Substanzen kann man hier Porzellanmörser, bei härteren Stahlmörser verwenden. Für Schwefelkiese würden z. B. die ersteren nicht passend sein, weil sie an so harte Substanzen etwas abgeben und das Muster verunreinigen können; umgekehrt ist für Braunstein das feinere Pulvern in Eisengefässen nicht dienlich.

Aus dem durch das 1 mm-Sieb Hindurchgegangenen werden schliesslich, selbstverständlich immer wieder nach gutem Mischen, einige Gramm entnommen und mittels eines Achatmörsers (in besonderen Fällen kann man auch einen Stahlmörser anwenden) auf den für die Analyse nothwendigen Grad der Feinheit gebracht.

Da bei dem letzten Zerkleinern eine Veränderung des Feuchtigkeitsgrades fast ganz unvermeidlich ist, so wird das letzte Muster entweder vor der Analyse im Trockenschrank (eventuell im Exsikkator) getrocknet und dann trocken abgewogen, oder aber die Feuchtigkeit wird in einem Theile davon besonders bestimmt, ein anderer direkt aufgeschlossen u. dgl. und die Resultate auf Trockensubstanz berechnet.

Für die Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes im Analysenbericht ist nicht diese, sondern die Bestimmung der Feuchtigkeit in der grobzerkleinerten Substanz (S. 13) zu verwenden.

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus u. s. w.

Hierzu gehören Erze im Zustande von Schliech, Kochsalz, Kalisalze u. dgl. und viele andere anorganische und organische Rohmaterialien der Technik. Man kann hier meist eine vereinfachte Art der Probenziehung anwenden, etwa in der Art, dass man mittels eines etwa $^1/_2$ kg fassenden Schöpflöffels aus jeder „Fördereinheit" eine Probe entnimmt, bei Eisenbahnwagen mehrere derselben von verschiedenen Stellen (vorn, mitten, hinten). Die Einzelproben werden alle in ein Fass gegeben und bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen, reinen und harten Fläche aus, breitet ihn flach aus, schaufelt die Masse zu einem kleinen Haufen im Mittelpunkt zusammen, indem man ganz regelmässig ringsherum geht, breitet diesen Haufen von neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse, indem man (wie S. 11) zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen mit der Schaufel heraushebt und etwas aus der Mitte der übrigbleibenden Quadranten hinzufügt. Mit dieser Masse verfährt man von neuem in derselben Weise, sodass man auf eine Menge von nicht über 2 kg kommt, die man nach gutem Durchmischen in der S. 13 beschriebenen Weise auf die den Analytikern zu überweisenden Probegläser vertheilt.

Bei in Kisten, Fässern, Säcken u. dgl. ankommenden Rohmaterialien kann man meist in der unter C. zu beschreibenden Weise verfahren; in der That sind ja ausserordentlich häufig die Endprodukte der einen Industrie die Ausgangsprodukte für eine andere.

C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande.

Wenn diese lose verladen sind, also in Schiffsgefässen, Eisenbahnwagen oder Karren, so zieht man die Probe wie bei B.; doch wird auch hier besser der Probestecher (s. u.) zu Hilfe genommen, der noch mehr zur Anwendung kommt, wenn man Proben aus Lagerräumen oder aus Fässern oder Säcken entnehmen muss. Bei den letzteren wird es häufig vorgezogen, jedes fünfte, zehnte oder zwanzigste Fass (oder Sack), entsprechend der Grösse der Sendung und der Wahrscheinlichkeit einer ungleichmässigen Beschaffenheit zu öffnen und eine Probe mittels des Schöpflöffels herauszunehmen; doch muss man darauf achten, dass die äusseren und oberflächlichen Theile in Folge der Einwirkung der Luft (oder auch durch betrügerische Manipulation!) eine von der des Inneren

mehr oder weniger abweichende Beschaffenheit haben können. Selbst nach Oeffnen der Fässer u. dgl. ist deshalb die Anwendung des Probestechers immer sicherer.

Die gewöhnliche Form desselben ist in Fig. 2 gezeigt[1]). „Er ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Fig. 2.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, dass man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Fass. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden grossen Haufen eine Probe zu nehmen, so muss man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Grösse des Haufens etwa 6—12 Mal) einsenken."

Man übersehe nicht, das Instrument beim Einsenken in die Haufen oder Fässer u. s. w. um seine Achse zu drehen.

„In dieser gewöhnlichen Form hat der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben entnehmen, so mag diese Stecherkonstruktion zwar für gewöhnliches erstes Produkt und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachprodukte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, syrupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verlässliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Theile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reissen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, syrupreichste oder aber auch der bestabgezogene Theil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben."

Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Gawalowski[2]) einen Probestecher konstruirt, den Böckmann aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen kann.

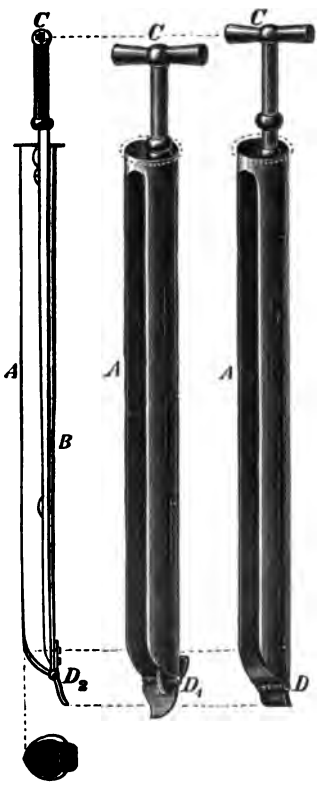
„Dieser Probestecher (Fig. 3) besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelöthet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Theile der Stechrinne ist mittels eines Gelenkbandes (Charniers) derart beweglich, dass

[1]) Die in Anführungszeichen eingeschlossenen Sätze sind der dritten Auflage des Böckmann'schen Werkes entnommen.

[2]) Oest. Z. Zuckerind. 1888, Heft V.

selbe bei Stellung II dem Zucker etc. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse etc., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, dass durch diesen die Klappe in der Lage II fixirt wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretirt der Stab *C* die Klappe und diese schliesst sich in Folge des daran aussen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse etc. des Sackes drückt."

Fig. 3.



„Der Gawalowski'sche Stecher funktionirt automatisch und kann man demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Kollis entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderen passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind sammt zugehörigem Futteral von Franz Indra, Brünn, zu beziehen."

Empfohlen wird auch der Probestecher von Angerstein (D.P. 26680): ein röhrenförmiges, im unteren Theile halbgeöffnetes und ganz unten in eine Spitze auslaufendes Instrument, mittels dessen man Muster aus dem Inneren des Gefässes ohne Beimischung der oberen veränderten Schichten ziehen kann.

Gleichgiltig, wie man die Einzelproben entnommen hat, muss man sie zunächst in eine Kiste, bei irgend veränderlichen Substanzen in ein grosses, dazwischen hinein immer wieder zu verstöpselndes Pulverglas schicken, bis man alles zusammen hat. Dann schüttet man den ganzen Inhalt des Gefässes auf einen grossen Papierbogen, mischt gründlich durch, zerdrückt etwa vorhandene Klumpen mit einem Spatel, nimmt, wenn die Masse zu gross ist, in der S. 11 beschriebenen Weise eine kleinere Durchschnittsprobe und füllt damit die bereitstehenden Analysenflaschen, wie S. 13 angegeben. Auch für das Verkorken und Versiegeln gelten dieselben Regeln.

Bei Chlorkalk, Pottasche und anderen an der Luft schnell veränderlichen Substanzen muss man das die Einzelproben aufnehmende

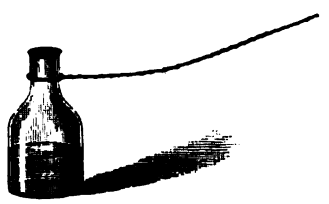
Pulverglas gut verschlossen halten und nur immer im Augenblicke der Zugabe einer neuen Portion öffnen. Das Mischen und Vertheilen auf die Analysenflaschen muss so schnell wie möglich vorgenommen werden.

D. Flüssigkeiten.

Bei dünnflüssigen Flüssigkeiten ist die Probenahme eine sehr leichte Aufgabe; bei dickflüssigen kann sie schon schwieriger sein, und recht schwierig ist sie bei zähen, syrupartigen oder noch dickeren Substanzen, oder bei breiförmigen Gemischen. Oft genug kommt es auch bei eigentlichen Flüssigkeiten vor, dass deren Zusammensetzung in grösseren Behältern bei den verschiedenen Horizontalschichten sehr abweicht.

Wo man z. B. schon in Folge des Schüttelns beim Transport, oder noch aus anderen Umständen des Falles annehmen darf, dass der Inhalt jedes einzelnen Gefässes ein gleichförmiger ist, wird man aus dem fünften, zehnten oder zwanzigsten Fasse oder Korbflasche u. dgl. je eine kleine Probe mittels eines Hebers oder in sonst beliebiger Weise herausnehmen und durch Zusammengiessen und Schütteln ein Durchschnittsmuster herstellen. Sehr einfach ist die Probenahme beim Entleeren kleinerer Transportgefässe in einen grösseren Behälter; man braucht dann nur ein offenes Fläschchen unter den Fassspund oder Hahn, oder die Oeffnung der Korbflasche zu halten, am besten mittels eines Drahtes (Fig. 4).

Fig. 4.



Im Falle grosser Reservoire, bei denen die verschiedenen Schichten abweichende Qualität haben können, senkt man ein oben und unten verengertes Glasrohr von passender Länge, also eine Pipette, langsam in die Flüssigkeit ein, so dass man davon einen Durchschnitt über die ganze Tiefe des Gefässes bekommt. In manchen Fällen wird man hierzu ein mit einer Art von Ventil versehenes Eisenrohr verwenden können.

„Hat man aus einer sehr grossen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Cisternenwaggon oder aus einem 100—200000 Kilo fassenden grossen Sammelreservoir),

so muss man die Probenahme mit der Glaspipette resp. mit einem langen eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehrere Mal wiederholen."

„Gawalowski[1]) hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmässigen Probestecher konstruirt. Dieser besteht aus zwei in einanderliegenden eisernen, unten geschlossenen Cylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonettverschluss in einer solchen Verbindung mit einander stehen, dass man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Koincidenz bringen, oder umgekehrt einen nach aussen hermetisch abgeschlossenen Hohlcylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämmtliche Schichten eines grossen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmässig aus allen Höhenschichten Flüssigkeit eindringt. Nun schliesst man den Cylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäss."

„Für die Probenahme der flüssigen Zwischenprodukte des Betriebes sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht, durch die man beliebig oft Proben holen kann. Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer Summe fortwährend ohne Unterlass genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies grosse, cirka 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfliesst. Den Zufluss regulirt man mittels eines Ventiles und das tropfenweise Zufliessen wird dadurch bewerkstelligt, dass man mittels Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt."

„Gute Durchschnittsproben von Abflusswässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt."

„Erwähnt sei hier noch, dass man stark koncentrirte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, oft nicht direkt zu der Analyse verwendet, sondern dass man sie auf ein gewisses Volumen zuerst verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt."

---

[1]) Oest. Chem. u. Techn. Z. **6**, 97.

Einfacher ist es aber in vielen Fällen, die koncentrirte Flüssigkeit mittels einer genauen Pipette, z. B. einer in $^1/_{100}$ ccm eingetheilten 1 ccm-Pipette abzumessen.

E. Gase.

Die Probenahme von Gasen, welche entweder Endprodukte (Leuchtgas) oder Betriebsprodukte sein können (letzteres ist der weitaus vorwiegende Fall) wird in dem Abschnitte: „Technische Gasanalyse" und bei den einzelnen in Frage kommenden Industrien beschrieben werden.

Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben[1]).

„In Fabriken mit kontinuirlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Kontrole stehende Betriebsprodukt drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind."

„Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel ausserdem noch andere Funktionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt Morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen, resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämmtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten" gestellt, welcher eine grosse Anzahl einzelner Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. December Morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. December, sowie die am 5. December Abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. December zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die Morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. December bringt."

„Diese Proben werden zweckmässig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die Abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen ausserdem noch die Morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen."

„Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Uebelstand, dass man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges korrigirendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann deshalb die Eintheilung auch so machen, dass man die Tagesproben nur von

[1]) Nach Böckmann.

6 Uhr Morgens bis etwa 2 Uhr Nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den anderen Morgen 6 Uhr nehmen lässt. Man erhält dann Mittags die Resultate der letzten Nacht und Abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird und man deshalb die Nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmässigkeiten weniger leicht kontroliren und auf ihre Urheber zurückführen kann."

„Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endprodukte betreffen. Diese werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Procentgehalt des oder der maassgebenden Bestandtheile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchlein (siehe später bei „Eintragen der Analysenresultate") aufgeschrieben."

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium.

A. Zerkleinern der Substanz.

Hierüber ist, soweit es bei der Reduktion eines grossen Durchschnittsmusters auf ein kleineres in Frage kommt, schon gesprochen worden. Die Zerkleinerung wird je nach den Umständen des Falles in sehr verschiedener Weise ausgeführt und bis zu sehr verschiedenem Grade fortgesetzt.

Zum groben Pulverisiren von harten Körpern (Erzen und diesen darin analogen Substanzen) eignen sich da, wo die Berührung mit Eisen nicht schädlich ist, Eisenmörser mit Stössel, die von 1 bis 20 l und darüber fassen.

Eine gute Mörservorrichtung zeigt Fig. 5. Statt der Keule ist hier ein, in einem am Boden angegossenen Zapfen geführter, schwerer, fast kugelförmiger Körper vorhanden, der durch eine Kurbel im Kreise herumgeführt wird und leicht herausgehoben werden kann.

Bei fein stäubenden Körpern wird der doppelte Uebelstand der Belästigung des Operirenden und des Substanzverlustes dadurch vermieden, dass man um den Rand des Mörsers eine Art Sack bindet, der sich oben verengert und dort um das Pistill festgebunden ist. Bei ge-

sundheitsschädlichen Substanzen ist diese Vorsicht besonders anzuempfehlen.

Es ist fast immer nöthig, die im Mörser befindliche Masse von Zeit zu Zeit durch ein Sieb zu treiben und den groben Rückstand für sich zu pulvern.

Für sehr harte Erze u. dergl. kann man mit grossem Vortheil eine

Fig. 5.

Fig. 6.

den mechanischen Steinbrechern (Quetschwerken) nachgeahmte Vorrichtung benutzen, die in Fig. 6 gezeigt ist. Wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, benutzt man den bekannten Stahlmörser der Laboratorien, der für Fälle, wo ein Stäuben vermieden werden soll, oben mit einer aufgeschraubten Messingkappe versehen wird.

Mangels eines Stahlmörsers kann man sich oft in folgender Weise helfen. Man wickelt die Stückchen der Substanz in zähes, nicht leicht faserndes Papier ein und bearbeitet dieses Packet mit einem schweren

Hammer auf einer harten Unterlage. Dabei geht allerdings ein wenig der Substanz verloren, die sich in das Papier so hineinschlägt, dass man sie nicht gut ohne Mitnahme von Fasern herauslösen kann.

Weniger harte Substanzen pulverisirt man meist in Mörsern oder Reibschalen aus Porzellan oder Steingut, die an härtere Körper etwas von ihrer Masse abgeben würden. Auch kaffeemühlenartige Apparate werden aus diesem Material angefertigt, ebenso wie aus Eisen.

In grösseren Fabriken, wo häufig ein und dieselbe Art von Substanz gepulvert werden muss, wendet man mechanische Zerkleinerungsapparate an, wie kleine Kugelmühlen, glatte, geriffelte oder Stachel-Walzwerke, Apparate von Kaffeemühlen-Form, kleine Kollergänge u. dergl.

Für die Zerkleinerung von zähen Substanzen und für solche von ganz unregelmässiger Form müssen häufig besondere Apparate angewendet werden, die bei dem betreffenden Kapiteln beschrieben sind. Hier können Zerschneideapparate nach dem Princip der Häckselmaschinen, Kaffeemühlen, Stachelwalzen u. s. f. passend sein.

Für alle Zerkleinerungsapparate ohne Ausnahme gilt die Regel, dass sie in allen ihren Theilen für eine gründliche Reinigung zugänglich sein sollen und eine solche auch wirklich regelmässig erfahren.

Das feine Pulverisiren für die Analyse selbst wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in Mörsern von Achat, Porzellan oder Stahl vorgenommen, wie aus der allgemeinen Analyse bekannt, und wird in der Regel mit Beuteln durch Seidengaze (Müllergaze) verbunden.

B. Abwägen.

In keinem Laboratorium darf natürlich eine richtige Analysenwage fehlen, mit der man bis auf 0,1 mg ablesen kann. (Ueber die noch feineren Probirwagen für Edelmetalle wird an passendem Orte berichtet werden.) Daneben hat man natürlich gröbere und feinere Wagen für grössere Substanzmengen, namentlich die sog. Tarirwagen, die meist ohne Glaskasten angewendet werden. Für viele Fälle ist eine (schon mit Glaskasten versehene) Mittelqualität von Wage sehr bequem, die noch 1 mg abzulesen gestattet und namentlich dazu dient, etwas grössere Mengen von Substanz abzuwägen, die man dann zu einem bestimmten Volum auflöst, von dem man einen aliquoten Theil für die Analyse herausnimmt.

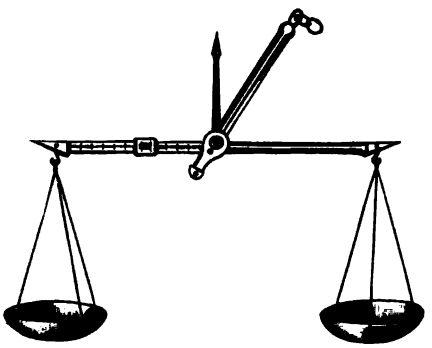
Für Zwecke, bei denen eine noch geringere Genauigkeit ausreicht, sind sehr bequem die bekannten Handwagen der Apotheker mit Hornschalen, die an Seidenschnüren hängen, und in denen die Substanz direkt in der Schale abgewogen wird. Eine ungemein handliche Form dieser

Wagen zeigt Fig. 7. Hier ist der eine Wagebalken in 100 Theile abgetheilt und ein Gleitgewicht gestattet ohne Weiteres, Hundertstel von Gramm bis zu einem ganzen Gramm abzuwägen, während für grössere Mengen noch gewöhnliche Gewichte in die dazu gehörige Schale gelegt werden.

Solche Handwagen werden meist nur für Belastungen bis auf ca. 30 g und eine Genauigkeit von 10 mg angewendet; doch giebt es auch solche für 100 g und darüber.

„Beim Gebrauche dieser Handwagen fasst man sie oben an der Handhabe und hält sie so, dass die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob sie im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man dies durch kleine

Fig. 7.



Papierstücke, Schrote, Tarirgranaten u. dgl. m. her Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muss man sie auf einer einfachen chemischen Tarirwage abwiegen. Zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vortheil liegt gerade in der ausserordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.“

Zum Aichen der Literkolben und für viele andere Zwecke sollte man eine Tarirwage besitzen, die man bis 2 kg belasten kann und die dabei noch für 50 mg einen Ausschlag giebt. Auf dieser können sogar für manche analytische Zwecke Wägungen vorgenommen werden, z. B. für Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., wobei man 100 g und mehr abwägt.

„Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwägen stets anzustreben. Denn wie sollten die nöthigen zahlreichen

täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte?"

„Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im Voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für alle Mal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäss, resp. man bezeichnet die Gefässe mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch resp. auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefässen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Korrektion des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln."

Sehr bequem ist es, wenn sehr häufig in einem und demselben Gefässe abgewogen werden muss, sich dafür aus Kupfer-, Nickel-,

Fig. 8.

Aluminiumblech u. dgl. eine Tara zurechtzuschneiden, die einfach auf die andere Wagschale gelegt wird. Selbstverständlich muss diese Tara öfters verificirt werden. Sogar für Platintiegel bei Gewichtsanalysen kann man dieses sehr zeitersparende Verfahren bei gehöriger Umsicht anwenden.

Wenn man nicht in der Hornwagschale selbst abwägt, so benutzt man für veränderliche Substanzen verstöpselte Wägegläschen, am besten solche, die auf der Wagschale stehen können, sonst aber kleine Bechergläschen, Uhrgläser u. dgl. Sehr bequem sind die aus Glas, Aluminiumblech und dgl. angefertigten Wägeschalen (Fig. 8), aus denen man die Substanz leicht ausschütten kann. Oft genügt Glanzpapier. In allen Fällen liegt auf der linken Wagschale schon die betreffende Tara, die man nur verificirt.

Ferner ist es in Fabriklaboratorien ausserordentlich bequem, die sehr häufig vorkommenden Gewichtsmengen durch ein einziges Gewicht zu repräsentiren, das man sich aus Aluminium- oder Nickelblech u. dgl. herstellt und durch Abfeilen justirt. Um z. B. bei Chlorkalkanalysen

nach den später zu gebenden Vorschriften ohne Umrechnung an der Bürette gleich Procente von bleichendem Chlor ablesen zu können, muss man stets 7,100 g Chlorkalk abwägen und wird sich dafür ein Stück Blech von genau diesem Gewichte, mit deutlicher Bezeichnung desselben, herstellen, das gleich im Wagenkasten liegen bleibt.

Dr. R. Hase in Hannover hat eine analytische Wage konstruirt, welche mittels eines Hebelsystems das richtige Gewicht gleich bis auf Decigramm oder selbst Centigramm genau angiebt, so dass man dann meist nur noch mittels des Reiters genau auswägen braucht und mithin ungemein schnell arbeiten kann. Namentlich zeigt sich dies beim Auswägen bestimmter Substanzmengen mittels des Wägeschiffchens, was ohne Arretirung geschieht, bis der Zeiger auf der Skala die gewünschte Gewichtsmenge anzeigt (Z. angew. Chemie 1898, 736).

„Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel (oder auch Löffel aus Porzellan oder Glas). Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nöthig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Uebung thut hierbei ausserordentlich viel und lässt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen."

„Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vortheil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Procente, so dass diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und deshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist."

„Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäss vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Grösse eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäss."

Wo der Wassergehalt durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden soll, wägt man gleich in derselben offenen Schale ab, die in den Trockenschrank etc. kommen und dann wieder zurückgewogen werden soll. Tiefere Gefässe, wie Bechergläser, sind hier nicht am Platze, weil die Verdunstung des Wassers darin nicht durch Luftwechsel befördert wird. Auch wo man zu glühen hat, kann man die Substanz in der zu benutzenden Platin- oder Nickelschale direkt abwägen, bei geringerem Erforderniss an Genauigkeit sogar in blanken Eisenschälchen.

C. Auflösen, Aufschliessen, Abdampfen.

In vielen Fällen kann man die Substanz gleich in dem Gefässe abwägen, in dem sie aufgelöst oder aufgeschlossen werden soll. Dies erspart Zeit und verhütet die Möglichkeit eines Substanzverlustes bei der Ueberführung vom Wägegefäss in das Auflösungs- oder Aufschliessungsgefäss. Aber noch wichtiger ist es, das letztere so zu wählen, dass es seinem Zwecke vollkommen entspricht, auch wenn dies die Benutzung als Wägegefäss verhindert.

Diese Gefässe sind fast immer darauf einzurichten, dass man sie erwärmen kann. Wo weiter nichts als dies zu beachten ist, genügen Bechergläser, Porzellanschalen u. dgl. Wo aber bei der Operation ein Spritzen eintreten kann, muss einem dadurch entstehenden Verluste vorgebeugt werden. Man verlasse sich nicht darauf, dass ein solcher bei Anwendung recht grosser Schalen oder Bechergläser nicht eintreten werde; darin kann man sich sehr täuschen, und zudem verursacht die Anwendung so grosser Gefässe andere Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten. Man nehme also solche Operationen nur in engeren Bechergläsern oder in Erlenmeyer-Kolben vor, die man dabei bedeckt. Hierzu eignen sich gewöhnliche Uhrgläser nicht, weil diese bei stärkerer Dampfentwickelung leicht an einer Seite emporgehoben werden und Flüssigkeit dort heraus geworfen werden kann. Man nehme also in der Mitte durchbohrte Uhrgläser oder, was sehr zweckmässig ist, Trichter mit abgesprengtem Halse (Fig. 9), die man nach der Operation mit wenigen Tropfen Wasser in- und auswendig abspritzen kann. Je weniger Flüssigkeit man bekommt, desto besser, da man dadurch das Abdampfen beschleunigt oder auch ganz vermeiden kann.

Fig. 9.

Das Abdampfen wird, wenn nicht viel einzudampfen ist, am besten im Auflösungsgefässe selbst vorgenommen, vor allem dann, wenn man nicht vorher zu filtriren braucht und wenn auch eine spätere Fällung und dgl. gleich in demselben Gefäss stattfinden soll. Aber bei grösseren Mengen und namentlich wenn man nicht im Kochen koncentriren kann, sondern langsamer verdampfen muss, kann man nur Gefässe mit grösserer, leichtem Luftwechsel ausgesetzter Oberfläche, also Schalen, verwenden. Am besten bringt man über diesen einen Trichter nach V. Meyer & Treadwell (Fig. 10) an, oder man bringt in der von Cl. Winkler angegebenen Weise (Fig. 11) dadurch einen Luftstrom

über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg hervor, dass man die Schale vor einem in einen Schornstein führenden Schlitz aufstellt, über dem eine aufklappbare Glasplatte so befestigt ist, dass sie über die Schale hinwegreicht; zwischen der Glasplatte und dem Schalenrande muss ein Zwischenraum von 1—2 cm bleiben.

Zuweilen kommt es darauf an, bei der Verdampfung eine Berührung mit den CO_2- und SO_2-haltigen Flammengasen zu vermeiden, was durch die Art der Erhitzung besorgt werden muss. Ueber die verschiedenen Erhitzungsarten s. u.

Fig. 10.

Fig. 11.

D. Fällen, Auswaschen und Filtriren von Niederschlägen.

Was das Ausfällen von Niederschlägen betrifft, so ist dem darüber aus der allgemeinen Analyse Bekannten nur wenig zuzusetzen. Man ist in Fabriklaboratorien, und zwar mit vollem Rechte, meist nicht so ängstlich in Bezug auf das lange Stehenlassen nach dem Fällen und vor der Filtration, als dies in wissenschaftlichen Laboratorien noch heut üblich ist. Man hat sich durch genaue Untersuchungen längst überzeugt, dass häufig auch da, wo man früher ein 12—24stündiges Absitzen nach der Fällung vorgeschrieben hatte, man ebenso gute Resultate bekommt, wenn man die Flüssigkeit sich klären lässt, was nach einer halben Stunde, in anderen Fällen nach 1—2 Stunden eintritt, und dann sofort filtrirt, z. B. bei der Molybdänfällung der Phosphorsäure, bei der Barytfällung der Schwefelsäure, selbst bei der Magnesiafällung

der Phosphorsäure u. dgl. m. Allerdings sind dabei auch meist bestimmte Bedingungen zu beobachten; so z. B. muss man bei der Fällung von Schwefelsäure die Lösung in vollem Kochen halten und die Chlorbaryumlösung in heissem Zustande langsam zufügen, ohne das Kochen zu unterbrechen, damit der Niederschlag grobkörnig ausfällt. In anderen Fällen muss man während des Fällens fortwährend umrühren, was heute durch die mechanischen Rührwerke der Laboratorien (die Rabe'sche Turbine etc.) erleichtert wird.

Schon in wissenschaftlichen Laboratorien ist es sehr angebracht, dass man die Reagentien in Lösungen von bestimmter Stärke herstellt, die auf den Flaschen selbst bezeichnet wird. Noch wichtiger ist dies aber in technischen Laboratorien, weil es die Arbeit ungemein beschleunigt, wenn man gleich von vornherein weiss, wieviel man von jeder Lösung für die einzelne Operation braucht, was grade bei Fällungen am wichtigsten ist. Hier kommt es natürlich in erster Linie darauf an, von dem fällenden Reagens nicht zu wenig zuzusetzen; aber auch ein Zuviel kann sehr schädlich sein, wenn dadurch ein Mitreissen des Reagens in den Niederschlag (wie bei Chlorbaryum in das Baryumsulfat) oder eine Wiederauflösung desselben u. dgl. verursacht wird. Dies wird verhütet, sobald die Lösungen eine bestimmte Stärke haben, wenn man, wie ja auch sonst zu empfehlen, immer dasselbe oder doch annähernd dasselbe Gewicht Substanz zur Analyse verwendet und dann von dem Reagens ein bestimmtes, abgemessenes Volum zusetzt, das sicher genügend, aber auch nicht sehr erheblich im Ueberschusse ist. Man wird dann, statt öfterer Tastproben, die immer wieder Aufenthalt durch Umrühren und Klären veranlassen, mit einer einzigen Kontrolprobe auskommen.

Beim Auswaschen wird man in den meisten Fällen einen ungemein grossen Vortheil dadurch erreichen, dass man mit fast siedendem Wasser arbeitet. Bei richtiger Manipulation, d. h. wenn man so arbeitet, dass nie ein Erkalten der Flüssigkeiten eintritt, dann geht die Filtration in ungleich kürzerer Zeit als sonst von statten und wird viel weniger Waschwasser gebraucht. Während z. B. der Analytiker im wissenschaftlichen Laboratorium für die Aufschliessung von Schwefelkies, Filtration vom Rückstand, Ausfällung des Eisens, Fällung des Baryumsulfats, Trocknen und Glühen des Niederschlages 2—3 Tage braucht, beendigt der geübte Fabrikchemiker diese Arbeit in ebensoviel Stunden, und zwar in der Mehrzahl der Fälle mit grösserer Sicherheit und Genauigkeit, und zwar grade durch Beobachtung der eben gegebenen Vorschriften.

In technischen Laboratorien kommt häufiger als in wissenschaftlichen das Verfahren vor, die Filtration und das Auswaschen eines Niederschlages dadurch zu umgehen, dass man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Theil davon abpipettirt

oder auch, was keinen Aufenthalt verursacht, durch ein trockenes Filter giesst. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn nicht der Niederschlag, sondern die klare Flüssigkeit weiter untersucht werden soll, und es beschleunigt dann allerdings die Arbeit sehr. Man darf aber nicht übersehen, erstens, dass durch das Volum des Niederschlags ein gewisser Fehler entsteht, den man für genauere Arbeit in Rechnung bringen muss, zweitens dass in manchen Niederschlägen durch „Adsorption" u. s. w. mehr von den löslichen Theilen zurückgehalten wird, als den Zwischenräumen des Niederschlages entspricht. Auch das Filtrirpapier kann manchmal der Flüssigkeit durch Adsorption gewisse Bestandtheile entziehen; in solchen Fällen muss man das Filtriren unterlassen und die klare Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgiessen vom Niederschlage trennen; bei durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten wird mit Vorsicht (um Aufrühren zu vermeiden) die Pipette in den Literkolben etc. direkt eingesenkt.

So selbstverständlich es auch ist, dass man grobe Fehler begeht, wenn die Pipette nicht wirklich genau einen aliquoten Theil des Messkolbens abliefert, so wird doch in dieser Beziehung so oft gesündigt, dass auch an dieser Stelle ein Hinweis darauf nicht unterbleiben soll.

Zum Filtriren wähle man Trichter von richtigem Winkel (60°), in die man die Filter vollständig glatt hineinlegen kann, weil sonst die Flüssigkeit zu langsam durchläuft. Dass man auch bei der Auswahl des Filtrirpapiers darauf sehen muss, schnell filtrirendes und zugleich dichtes Papier zu erhalten, ist selbstverständlich. Man arbeitet heut für analytische Zwecke fast nur mit fertig geschnittenen und durch Behandlung mit Salzsäure und Flusssäure aschenfrei gemachten Filtern. Faltenfilter sind, wegen des zu schwierigen Auswaschens, selbst für technische Laboratorien nur in dem Falle zu empfehlen, wo kein Auswaschen erforderlich ist, also z. B. wenn man die Flüssigkeit auf bestimmtes Volum gebracht hat und einen aliquoten Theil des Klaren zur Analyse verwenden will.

Die Beschleunigung der Filtration durch Filterpumpen ist in technischen Laboratorien, abgesehen von einzelnen Fällen besonders schwierig zu behandelnder Niederschläge, nicht sehr üblich, schon darum, weil man meist eine grössere Anzahl von Filtern auf einmal im Gebrauche hat, und weil die das Reissen der Filter verhüten sollenden Kunstgriffe für Massenanalysen zu umständlich sind. Immerhin sollte doch jedes Laboratorium eine Wasserluftpumpe besitzen, von der es ja eine Menge von Konstruktionen giebt. Zur Aufnahme des Filtrates benutze man dann, um Unfälle durch den Luftdruck zu verhüten, jedenfalls die starkwandigen „Filtrirkolben" (Fig. 12) mit seitlichem Ansatz.

Für die meisten Zwecke gewährt es eine ganz genügende Beschleunigung der Filtration, wenn man die Trichter mittels eines kurzen

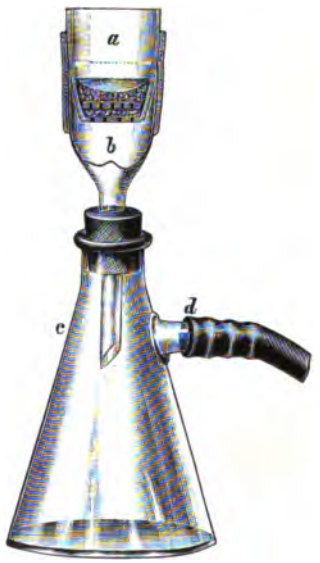
Kautschukschlauches mit einem 20—25 cm langen Abfallrohre verbindet, das am besten mit einer Schleife versehen wird (Fig. 13). Dies hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Filter so gut am Trichter anliegt, dass die durch das Abfallrohr verursachte Saugung durch den Niederschlag hindurch wirkt und nicht Nebenluft eindringt.

Statt der gewöhnlichen Filter wird in vielen Fällen neuerdings der Gooch-Tiegel (Fig. 14) angewendet. Da die Behandlung desselben wohl noch nicht in allen Laboratorien eingebürgert ist, wenigstens nicht in dem Maasse, wie sie es verdient, so sei hierüber etwas Näheres angegeben. Diese Tiegel, die je nach den Umständen aus Porzellan oder

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.



Platin gefertigt werden, haben einen siebartig durchlöcherten Boden, auf den, falls sie nicht nur zum Trocknen, sondern (namentlich bei Platin) auch zum Glühen gebraucht werden sollen, ein flacher schalenartiger Untersatz passt. Auf dem Siebboden wird ein Asbestfilter in folgender Weise hergestellt. Erst kommt eine Lage von langfaserigem Asbest, dann kurzfaseriger Asbest, darauf ein Siebplättchen von Platin oder Porzellan und darüber wieder feinfaseriger Asbest. Der Tiegel *a* wird nun vermittelst eines ganz dünnen, weiten Gummirohres auf einem Vorstoss *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrirkolbens *c* eingesetzt wird, so dass man von dem Seitenstutzen *d* aus das Vakuum einer Filterpumpe wirken lassen kann. Man lässt zunächst destillirtes Wasser

durchgehen, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Umständen wie später mit dem Niederschlage und wägt. Hierauf wird er als Filtrirtrichter benutzt, so dass der Niederschlag sich auf der Asbestunterlage ansammelt. Nach dem Filtriren und Auswaschen kommt der Tiegel wieder in den Trockenschrank, den man in diesem Falle beliebig hoch erhitzen darf, wie es der besondere Fall mit sich bringt. Will man über freier Flamme glühen, so muss man den Untersatz benutzen.

Zum Heiss-Filtriren dienen meist die bekannten Heisswassertrichter. Eine etwas abgeänderte Form derselben, zum Nachfüllen von Wasser eingerichtet, zeigt Fig. 15. Bequem ist auch die in Fig. 16 ge-

Fig. 15.

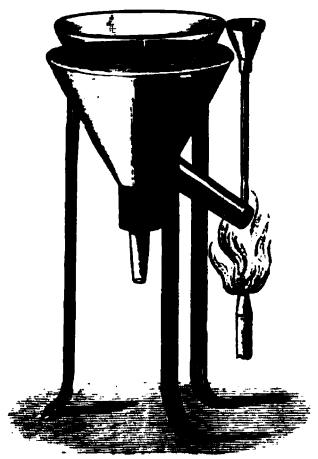
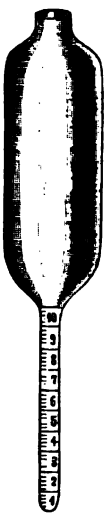


Fig. 16.

Fig. 17.



zeigte Form eines Trichters mit sehr dünner kupferner oder bleierner Schlange, die durch strömenden Wasserdampf geheizt wird.

Ganz vermieden wird die Filtration der Niederschläge durch ein Verfahren, welches zugleich das Trocknen und Glühen derselben erspart, also eine ganz enorme Zeitersparniss bedeutet, aber nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, nämlich durch die Centrifugirmethode. Hierbei werden die Fällungen des Niederschlages in Gefässen von der Fig. 17 dargestellten Form ausgeführt, welche unten in ein enges, unten geschlossenes Rohr auslaufen. Auf diesem ist eine empirisch festgestellte Skala eingeätzt, welche anzeigt, welchen Raum ein in der Flüssigkeit entstandener und noch in dieser befindlicher Niederschlag irgend einer bestimmten Substanz für eine bestimmte Gewichtseinheit einnimmt, wenn er durch Anwendung von Centrifugalkraft auf ein mög-

lichst geringes Volum gebracht worden ist. Die Skala zeigt entweder das Gewicht des Niederschlages in mg oder auch direkt die Bruchtheile von Procenten des gesuchten Bestandtheiles bei Anwendung einer bestimmten Menge der Originalsubstanz an.

Eingeführt hat sich die Centrifugirmethode namentlich für die Bestimmung von Phosphor, besonders in Eisen und Stahl, wo der Phosphormolybdänniederschlag gemessen wird; auch zu derjenigen von Harnsedimenten, Cellulose in Futtermitteln u. dgl.; noch mehr, natürlich mit Röhrchen von anderer Form, in abweichenden Fällen, wie zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, des Wassergehaltes der Butter, zur schnellen Sedimentirung von bacillenhaltigen Flüssigkeiten u. dgl.

E. Trocknen und Glühen.

Das Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge im Trichter verursacht bei Vorhandensein eines Trockenschrankes keinerlei Mühe, aber doch immer einen gewissen Aufenthalt, der in Betracht kommt, wenn das Resultat schnell abgeliefert werden soll. Man kann die Zeit des Trocknens ganz hedeutend abkürzen, wenn man den Trichter auf einem Blechkonus oder abgesprengten Becherglase direkt über einer mit der Lampe erhitzten Eisenplatte, Drahtnetz u. dgl. aufstellt, doch führt dies leicht zum Springen der Trichter. Man greift deshalb, wo es angeht, zu der ja auch für wissenschaftliche Zwecke vielfach angewendeten Verbrennung der feuchten Filter im Platintiegel.

„Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrirpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr grossen Theile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direkt in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt."

„Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure u. s. w. behandeln."

„Diese Methode der direkten Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirekte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare theerartige Verkohlungsprodukte liefert."

„Ist der geglühte Niederschlag in seinem äusseren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu korrigiren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiss ist, mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, welche eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nöthigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiss oder graulich-weiss ist. Es ist jedoch zu betonen, dass auch bei der direkten Verkohlung des feuchten Filters sammt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird."

Wenn ein Niederschlag nicht schliesslich geglüht, sondern bei 100°, 110° u. dgl. getrocknet und so gewogen werden muss, so ist es sehr zeitraubend, erst das leere Filter und dann nochmals dasselbe mit Niederschlag bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Mehr zu empfehlen ist folgendes, von dem Verfasser schon vor vielen Jahren in technischen Laboratorien angewendetes Verfahren:

Man schneidet sich zwei Filter von derselben Stelle des Papiers und möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Scheere kleine Stückchen von dem jeweils schwereren ab, bis beide Filter sich vollkommen im Gleichgewichte halten. Alsdann filtrirt man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrirpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunden (je nach der Natur und Grösse des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank; beim Wägen wird das leere Filter als Tara für das volle auf die rechte Wagschale gelegt.

In Westeregeln hat man (nach Mittheilung von Herrn G. Stroof) gefunden, dass die bei 120° getrockneten Filter beim späteren Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf 110°, wie es bei den Pottasch-Analysen vorkommt, um mehrere Milligramm an Gewicht zunehmen. Durch Versuche hat man festgestellt, dass bei Anwendung von 90 ccm Alkohol zum Auswaschen diese Gewichtszunahme 5 mg beträgt, was man vom Kaliumplatinchlorid abzieht.

Rüdorff (Z. f. angew. Ch. 1890, 633) empfiehlt, das leere Filter in einem cylindrischen Wägegläschen 30 Minuten lang im Trockenschrank zu halten, den Deckel aufzusetzen, 30 Minuten lang (nicht im Exsikkator) abzukühlen, 10 Minuten lang in der Wage stehen zu lassen; es wird dann gewogen und nachdem es den Niederschlag empfangen hat, genau ebenso lange erwärmt und abkühlen gelassen, ehe man wieder wägt.

Das Glühen geschieht auch in Fabriklaboratorien in Platintiegeln, wenn es sich um Wägen auf der chemischen Wage handelt; dabei wird am besten eine feste Tara benutzt (s. S. 24). Das Glühen grösserer Mengen von Substanz, wo man nicht auf das einzelne Milligramm zu gehen braucht, zu Wasserbestimmungen u. dgl., kann in blanken Eisenschalen vorgenommen werden.

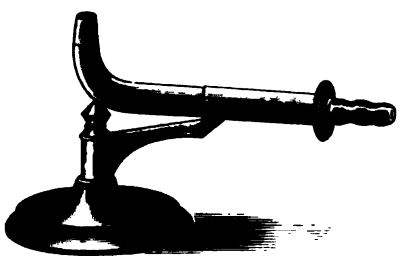
„Erwähnt sei hier noch, dass der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsikkator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten lässt und dass ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann."

„Zum Reinigen der Platintiegel empfehle ich feinen Sand („Seesand") mit gewöhnlicher konc. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgiessen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittels eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank."

F. Erhitzungsvorrichtungen.

Wo man Gas zur Verfügung hat, ist natürlich dieses dem Chemiker von seiner Studienzeit vertraute, zugleich bequemste und reinlichste Erhitzungsmittel allen übrigen vorzuziehen. Den Bunsenbrenner hier zu beschreiben, ist überflüssig; doch seien hier, als weniger allgemein bekannt, folgende Specialbrenner angeführt:

Fig. 18.



1. Der Brenner mit horizontal abgebogenem Rohre (Fig. 18), in Frankreich als Berthelot-Brenner bezeichnet. Man hat auch solche Brenner, die um ein Charnier drehbar sind. Ihr Vortheil in gewissen Fällen leuchtet ein; namentlich da, wo leicht Ueberkochen eintreten

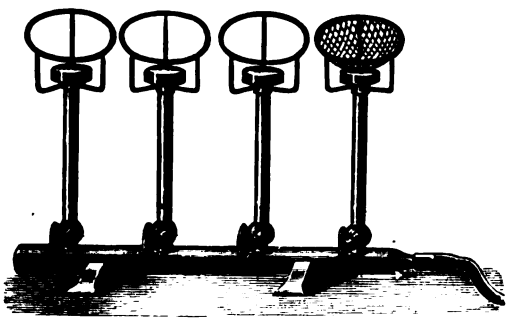
kann und da, wo nicht genügend Raum in der Höhe für einen Bunsenbrenner vorhanden ist.

2. Der Müncke-Brenner (Fig. 19) eignet sich namentlich zum Ersatz des Erhitzens im Gasgebläse. Man kann damit leicht in wenigen Minuten Soda zum Schmelzen bringen, also Silikataufschliessungen und

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.



ähnliche Operationen ohne Gebläse vornehmen, wobei auch nicht so leicht ein mechanisches Fortreissen von Substanz, wie beim Gebläse, vorkommt.

3. Der Teclu-Brenner in seinen grösseren Formen hat denselben Effekt wie der vorgenannte und gestattet durch seine verschiedenen Aufsätze auch Erhitzung in milderer Form (Fig. 20).

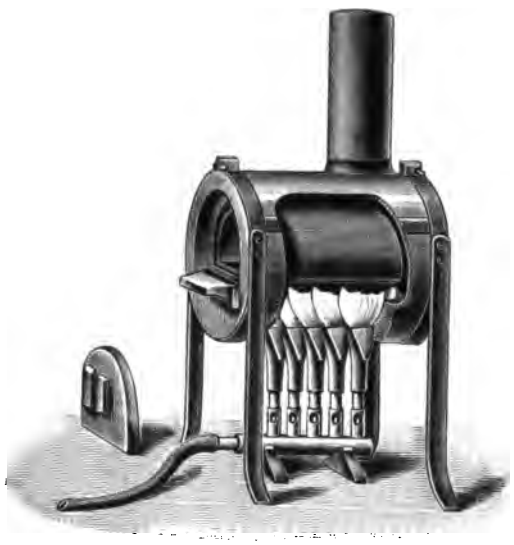
4. Der Mehrflammen-Brenner, von dem Fig. 21 eine der vielen

Formen zeigt, dient sowohl zum Erhitzen von Röhren als auch zu der gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Gefässe, von denen jedes einzelne besonders regulirt werden muss.

Eine Form desselben (nach Wiessnegg) zeigt sich auch in Fig. 22, wo er zur Erhitzung einer Muffel dient. Dieser Apparat, der für eine Menge von Zwecken im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann, ist in Deutschland (natürlich abgesehen von Probirlaboratorien) nicht so sehr verbreitet, wie er es verdient.

Die Fletcher-Gasöfen, in ihren mannigfachen Formen, dienen mehr für präparative Zwecke als für Analysenoperationen, können aber

Fig. 22.



doch bei gewissen technischen Prüfungen sehr gute Verwendung finden. Für hohe Temperaturen, bis zur vollsten Weissglut, dienen die Gasöfen von Perrot (Fig. 23), von Seger, von Rössler und viele andere.

In Fällen, wo man nicht mit der nackten Flamme erhitzen darf, sind dem analytischen Chemiker die Drahtnetze vertraut, neuerdings auch die Asbestpappe. In technischen Laboratorien, wo viele Gefässe auf einmal zu erhitzen sind, ist ein flacher Eisenkasten, mit einigen mm Sand bedeckt, sehr bequem; fast noch besser ist ein Doppelblech ohne Sand, d. h. zwei Schwarzblechscheiben, die durch Nieten im Abstande von ca. 5 mm von einander gehalten werden und die dadurch ein Heissluftbad ergeben. Diese Vorrichtungen dienen zum Erhitzen auf 110—200° oder auch darüber; wo man nicht über 100° zu

Fig. 23.

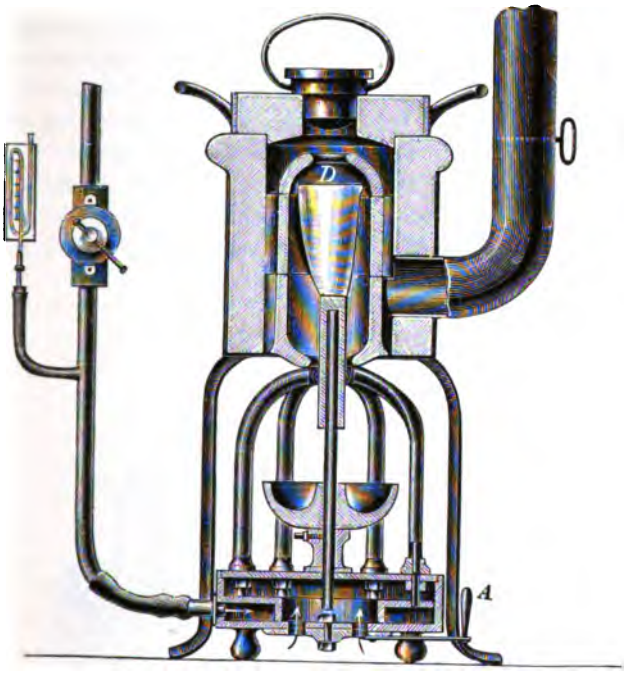
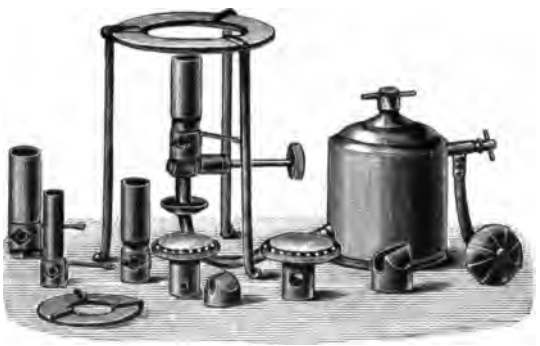


Fig. 24.

gehen braucht, ist ein flacher Kasten als Dampfbad in den meisten Fabriken leicht anzubringen, den man für noch gelindere Erhitzung, durch Bedecken mit ein wenig Sand in ein Sandbad umwandeln kann. Dies eignet sich namentlich zum Digeriren mit niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Aether etc.).

Viel weniger bequem haben es die Fabriklaboratorien, denen kein Gas zur Verfügung steht. Früher musste man sich mit der Berzelius-schen Spirituslampe, mit Holzkohlenöfen u. dgl. schlecht und recht helfen. Man besitzt aber neuerdings Vorrichtungen, welche mit anderen Brennmaterialien genügende Hitzegrade hervorbringen. Hiervon seien er-

Fig. 25.



wähnt: der Spiritus-Bunsenbrenner, Fig. 24 (a. v. S.), der Benzinbunsenbrenner von Barthel, Fig. 25, u. s. w. Selbst Röhrenöfen für organische Elementaranalysen mit Benzinfeuerung bekommt man jetzt in den Apparatenhandlungen, die absolut gefahrlos sein und eine höhere Hitze als Gasöfen geben sollen.

Henri St. Claire Deville hat einen Universalofen für schweres Mineralöl als Brennstoff konstruirt (gebaut von Wiessnegg in Paris), der als Muffelofen, Röhrenofen und Tiegelofen dient und eine Temperatur von 1300° giebt.

Mit Koks kann man in passenden Zug- oder Gebläseöfen natürlich noch weiter kommen. Eine Beschreibung dieser, sowie die elektrischen Oefen fällt ausserhalb des Rahmens dieses allgemeinen Theiles.

G. Maassanalyse[1]).

Zu dieser im weiteren Sinne gehört erstens das, was als „Titriranalyse" oder Maassanalyse im engeren Sinne bezeichnet wird, d. h., die mit Flüssigkeiten zur Analyse von Flüssigkeiten und festen Substanzen ausgeübten volumetrischen Methoden, zweitens die gasvolumetrischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen die Bestimmung eines Bestandtheiles einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases ausgeführt wird; drittens die Gasanalyse selbst.

Alle drei Arten der Maassanalyse werden im weitesten Maasse sowohl für wissenschaftliche als für technische Zwecke angewendet. Sehr viele Methoden sind beiden Zwecken gemeinsam dienlich, andere sind speciell für technische Zwecke ausgearbeitet worden und werden bei den betreffenden Einzelkapiteln beschrieben. Die (von Clemens Winkler zuerst als soche begründete) technische Gasanalyse wird in einem besonderen Abschnitte behandelt werden.

Für alle Zweige der Maassanalyse gilt selbstverständlich das Erforderniss, dass die dabei verwendeten Gefässe richtig eingetheilt seien, ganz analog jenem ersten Erforderniss für die Gewichtsanalyse, dass Wage und Gewichte richtig sein müssen. Während aber die Kontrole der letzteren längst allgemein üblich und auch sehr schnell auszuführen ist, und wohl kein dieses Namens würdiger Chemiker unserer Generation je mit nicht justirten Gewichten gearbeitet hat, so ist es vermuthlich nicht die Regel, sondern die Ausnahme, dass die Apparate für alle Arten der Maassanalyse im Laboratorium, vor allem dem des technischen Chemikers, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man kauft die Apparate ein (wobei recht häufig die Fabrikleitung in erster Linie auf den billigsten Preis sieht) und nimmt auf Treu und Glauben an, dass sie genau ausgemessen und eingetheilt seien. Grosse Werthe, aber auch der Ruf und die Stellung eines Fabrikdirektors oder Fabrikchemikers, der für die Qualität der verkauften Waare Garantie leisten muss, hängen dann davon ab, dass ein gänzlich unbekannter Arbeiter, der in einem Thüringischen Gebirgsdorfe, manchmal vielleicht für Hungerlohn, arbeitet, seine Arbeit mit vollster Gewissenhaftigkeit und Sachverständ-

[1]) Für nähere Belehrung, sowohl in elementarer Beziehung wie für verschiedene Einzelheiten, sei verwiesen auf Mohr-Classen, Lehrb. d. chem. analytischen Titrirmethode, 7. Aufl., 1896 und Clemens Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse, 2. Aufl. 1898. Im vorliegenden Werke sind allerdings eine grössere Anzahl von eigenen, für den Praktiker beachtenswerthen Beobachtungen und so manche von den obigen Werken abweichende Ansichten enthalten, welche nebst Berücksichtigung der neueren Litteratur zur Behandlung des Gegenstandes in dem vorliegenden Umfange geführt haben.

niss ausgeübt hat. Allerbestenfalls wendet man die Vorsicht an, die Sachen von einer „renommirten“ Handlung zu kaufen, aber auch da kamen jedenfalls früher notorisch oft genug Irrthümer ganz schwerer Natur vor, wenn auch seltener als bei der billigen Engros-Waare. Erst seit wenig Jahren hat man die Möglichkeit, amtlich geaichte chemische Maassgefässe zu kaufen, deren Preis freilich ihre allgemeine Anwendung bisher kaum zulässt.

Eine gewisse, aber unbedingt nicht ausreichende Entschuldigung für diese merkwürdige Fahrlässigkeit so vieler ausübender Chemiker ist der Umstand, dass die Kalibrirung, bezw. Korrektion eines Satzes von gläsernen Messgefässen eine viel langwierigere Arbeit als die Kontrole einer Wage und eines Gewichtssatzes ist, und dass die erstere Operation grade genaue Wagen und Gewichte verschiedener Arten voraussetzt, die in manchen technischen Laboratorien, welche sie sonst nicht nöthig haben, gar nicht vorhanden sein mögen. Aber diese Arbeit darf eben nicht gescheut werden, wenigstens für den Theil der Instrumente, welche zu Analysen für den äusseren Verkehr dienen, während die für die Betriebskontrole, namentlich in den Händen von Empirikern, dienenden Apparate allerdings meist keine solche Garantie der Genauigkeit beanspruchen, und man hier billige Apparate anwenden kann, die man immerhin einer gewissen Kontrole unterwerfen sollte, wenn auch keiner eigentlichen Kalibrirung.

Die Kalibrirung von Maassgefässen sollte immer mit einer Flüssigkeit derselben Art ausgeführt werden, wie die, mit der sie im Gebrauche zu füllen sind, um die Benetzbarkeit, den Meniscusfehler u. s. w. immer unter gleichen Umständen zu beobachten. Jedenfalls wird man für Quecksilberfüllung bestimmte Gasapparate nur mit Quecksilber, dagegen Büretten, Pipetten, Messkolben mit Wasser kalibriren, welch' letzteres in seinem Verhalten von den stets sehr verdünnten Titrirflüssigkeiten meist nur unwesentlich abweichen wird.

Selbstverständlich muss bei der Kalibrirung genaue Rücksicht auf die Temperatur genommen werden. Ein Gefäss, das bei 4° bis zu einer Marke genau 1000 g Wasser fasst, wird bei höheren Temperaturen erheblich weniger fassen, da die Ausdehnung des Wassers durch diejenige des Glases lange nicht kompenisirt wird. Wenn man komplicirte Umrechnungen vermeiden will, so muss man die Kalibrirung bei derselben Temperatur vornehmen, wie diejenige, bei der das Gefäss später praktisch gebraucht werden soll, oder doch bei einer davon nur so wenig abweichenden, dass man keinen merklichen Fehler begeht. Dies hat dahin geführt, dass Mohr als Einheit für die Titrirmethoden statt des wirklichen Liters, d. h. des Raumes, den 1000 g Wasser bei 4° einnehmen, den Raum gewählt hat, den 1000 g Wasser bei 14° R. = 17,5° C. ein-

nimmt, eine Grösse, die man als „Mohr'sches Liter" bezeichnet. Andere wählen aber 15° C., und viele wollen von dem in der reinen Wissenschaft natürlich immer festgehaltenen wirklichen, bei 4° C. bestimmten Liter nicht abgehen. An sich wäre es ganz gleichgiltig, was als Einheit gewählt wird, so lange eben alles auf diese bezogen wird, Messflaschen, Pipetten, Büretten u. s. w ; grade wie auch nicht die mindeste Unbequemlichkeit daraus entsteht, dass das Meter der Archive nicht wirklich gleich dem Zehnmillionstel des Erdquadranten ist, da eben alle Völker sich nach dem in Paris niedergelegten Normalmeter richten. Ebenso ist auch die Einheit des Gewichtes nur eine künstliche, das kilogramme des archives, und dessen Beziehung zum Maasssystem ist erst in der allerneuesten Zeit wieder korrigirt werden, so dass man sagen kann, das Liter, als Raum, den ein Kilogramm Wasser im luftleeren Raum gewogen bei 4° einnimmt, ist gar nicht genau identisch mit dem wirklichen Kubikdecimeter.

Der Vorschlag von Mohr, lieber der Bequemlichkeit wegen als „Liter" für Maassanalyse mit Flüssigkeiten den Raum anzusehen, den 1000 g Wasser, an der Luft gewogen, bei 17,5° einnehmen, hat also seine Berechtigung und leidet nur an dem Uebelstande, dass für gasanalytische und gasvolumetrische Zwecke denn doch immer auf das richtige Kubikdecimeter zurückgegriffen werden muss, und demnach nicht ein und dasselbe Gefäss für Titrirzwecke und Gasanalyse angewendet werden kann, was aber höchst selten in Frage kommen wird.

Leider ist die von Mohr gewünschte allgemeine Uebereinstimmung für den hier vorliegenden Fall noch nicht vorhanden. Der 2. internationale Kongress für angewandte Chemie in Paris (1896) hat auf Antrag des Vereins deutscher Chemiker beschlossen, als Einheit des Volums das wahre Liter mit seinen Unterabtheilungen aufzustellen. Dies involvirt ja nicht, dass die Kalibrirungen bei 4° vorgenommen werden müssen, was praktisch undurchführbar wäre, sondern nur, dass man sie auf diese Temperatur zurückführt. Auch verhindert es nicht, dass bei der Herstellung und Aichung der Gefässe eine andere Temperatur als Gebrauchstemperatur zu Grunde gelegt werde. Diese ist nach den Vorschriften der deutschen Normal-Aichungs-Kommission von 1893[1]) 15° C.; der Pariser Kongress stellt die Temperaturen 0°, 15°, 17,5° und 20° zur Wahl, was freilich für die Reduktion der Ablesungen auf Normaltemperatur Tabellen voraussetzt, die erst von einer internationalen Kommission auszuarbeiten wären.

So, wie die Sache heut steht, bedeutet aber die Aichung nach den Vorschriften der deutschen Reichskommission, dass ein Literkolben bis

[1]) Jahresb. f. chem. Techn. für 1893 S. 1176 ff.

zur Marke bei 15° C. wirkliche 1000 ccm hält, entsprechend einer Menge Wasser, welche im luftleeren Raume das Gewicht von 999,126 g hat; alle übrigen Gefässe sind natürlich in gleicher Weise geaicht.

Aus den erwähnten Vorschriften, die am 2. September 1897 durch eine weitere Verfügung ergänzt und theilweise abgeändert wurden[1]), sei im Folgenden ein Auszug gegeben, der alles enthält, was für die Nachprüfung und den praktischen Gebrauch der geaichten Gefässe von Wichtigkeit ist, unter Fortlassung der zahlreichen Vorschriften für Anfertigung der Geräthe, die nur den Fabrikanten derselben angehen.

Es werden in Deutschland zu amtlichen Aichungen zugelassen: Für eine einzige Maassgrösse ohne Eintheilung: Kolben und Vollpipetten; mit Eintheilung in gleich grosse Raumtheile: Messcylinder, Büretten, Ueberlaufpipetten, Gefässe für Zuckeruntersuchung und Messpipetten für Zähigkeitsmesser. Der Raumgehalt kann sich entweder auf Einguss in das trockene Gefäss oder auf Ausfluss unter Voraussetzung einer gleichförmigen Benetzung der Gefässwände beziehen. Als unvermeidliche Benetzung gilt das, was zurückbleibt, wenn man a) bei durch Umkehren zu entleerenden Gefässen dieses, schräg gehalten, eine Minute abtropfen lässt und den letzten Tropfen abstreicht; b) Pipetten ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen lässt, während das Auslaufsrohr beständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gefässes berührt und dann noch $^1/_4$ Minute nachlaufen lässt; c) bei Büretten und Messpipetten, wenn die nöthige Menge ausgelaufen ist, den letzten Tropfen abstreicht und vor der Ablesung noch 2 Minuten wartet[2]). Bei allen Messgeräthen gilt als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniscus. Die Auslaufspitzen sollen gerade, dünn ausgezogen, mit ebener und glatter Mündung (die etwas eingezogen sein darf) versehen sein. Die zulässigen Fehlergrenzen (stets nach oben oder nach unten zu verstehen) sind

bei	Kolben	auf	Ausguss,	Inhalt		2 l					= 1	ccm
-	-	-	-	-	von	1	bis	einschl.	0,5	= 0,6	-	
-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	0,3	= 0,3	-	
-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	0,1	= 0,2	-	
-	-	-	-	-	-	0,05				= 0,1	-	

bei Kolben auf Einguss die Hälfte dieser Werthe;

[1]) Jahresb. f. chem. Techn. 1897, 1146 ff.

[2]) Nach Jul. Wagner (s. u.) genügt bei Glashahnbüretten eine gesammte Auslaufzeit von 70 Sec., bei Quetschhahnbüretten 45 Sec. Pipetten könne man viel genauer entleeren, als bei den amtlichen Vorschriften vorausgesetzt sei, sehr genau, aber etwas ermüdend (?) durch Bestimmung zwischen 2 Marken, genau genug auch durch Ausblasen.

bei	Vollpipetten	von	1	bis	einschl.	2	ccm	. .	0,01	ccm
-	-	-	2	-	-	10	-	. .	0,02	-
-	-	-	10	-	-	30	-	. .	0,03	-
-	-	-	30	-	-	75	-	. .	0,05	-
-	-	-	75	-	-	200	-	. .	0,1	-

Bei Ueberlaufpipetten (d. h. solchen, deren Raumgehalt oben durch den Rand des Ansaugrohres selbst begrenzt ist) gelten bis 200 ccm dieselben Fehlergrenzen; bei grösseren betragen sie:

bei	mehr	als	200	bis	einschl.	500	ccm	0,2	ccm
-	-	-	500	-	-	1000	-	0,3	-
-	-	-	1000	-	-	2000	-	0,5	-

(In Bezug auf Kolben für Zuckeruntersuchungen und Zähigkeitsmesser sei auf das Original, Jahresb. f. chem. Techn. 1897, 1147 f., verwiesen, für Saccharimeter ebenda S. 1150.)

Bei Büretten und Messpipetten darf der Fehler des gesammten Raumgehaltes höchstens betragen:

	bei		1	bis	einschl.	2	ccm	0,01	ccm
bei	mehr	als	2	-	-	10	-	0,02	-
-	-	-	10	-	-	30	-	0,03	-
-	-	-	30	-	-	50	-	0,05	-
-	-	-	50	-	-	100	-	0,1	-

Bei Messcylindern (Messgläsern) gleicher Grösse auf Einguss das Doppelte, auf Ausguss das Vierfache; ferner bei Messcylindern auf Einguss

bei	mehr	als	100	bis	einschl.	200	ccm	0,5	ccm
-	-	-	200	-	-	500	-	1,0	-
-	-	-	500				-	2,0	-

Bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte. Bei Messgläsern auf Einguss darf der Fehler derjenigen Raumes, welcher in 10 aufeinanderfolgenden kleinsten Theilabschnitten enthalten ist, an keiner Stelle der Eintheilung mehr betragen als

1	ccm	bei	Eintheilung	in	10	und	5	ccm	
0,4	-	-	-	-	2			-	
0,2	-	-	-	-	1	-	0,5	-	
0,1	-	-	-	-	0,2	-	0,1	-	

bei Messgläsern auf Ausguss das Doppelte dieser Beträge; bei den Büretten und Messpipetten mit Eintheilungen in 0,01 bis einschliesslich 0,2 ccm nicht mehr als ein Drittel eines kleinsten Theilabschnittes, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel. Der im Mehr oder Minder zuzulassende Fehler für den von jedem Striche abgegrenzten Rauminhalt, sowie für den Raumgehalt, welchen zwei Striche zwischen einander abgrenzen, darf nicht grösser sein als die Hälfte des zulässigen Fehlers des Gesammtraumgehaltes, falls es sich um weniger als die Hälfte des

Gesammtraumgehaltes handelt, und nicht grösser als der ganze Betrag dieses Fehlers, falls die Hälfte oder mehr des Gesammtraumgehaltes in Frage kommt. Die Aichgebühren betragen bei Messgeräthen ohne Eintheilung 30 Pf., bei solchen mit Eintheilung 80 Pf., für blosse Prüfung für jede geprüfte Stelle 10 Pf.

Die Beschlüsse des Pariser Kongresses von 1896 (vgl. S. 41, Bericht darüber im Jahresb. f. chem. Techn. 1896, 1166) stimmen mit den deutschen amtlichen Vorschriften im Wesentlichen überein.

Leider sind bisher die amtlich geaichten Gefässe noch sehr theuer, viel theurer als um den Betrag der Aichkosten, und dies steht ihrem allgemeinen Gebrauch noch sehr im Wege. Zu bedauern ist auch, dass für gasvolumetrische Apparate (Nitrometer, Azotometer u. s. w.) eine amtliche Aichung noch nicht besteht.

Nach Julius Wagner („Maassanalytische Studien", Habilitationsschrift, Leipzig, 1898) kommen auch in den amtlich geaichten Geräthen zuweilen noch unstatthafte Fehler vor. Auch seien die amtlich zulässigen Fehlergrenzen viel zu gross, und könnten unschwer verringert werden. Die erste Genauigkeitsklasse soll nur Pipetten und Messkolben umfassen, die auf $\pm 0{,}5‰$ richtig seien; die höchste Fehlergrenze solle $\pm 0{,}1‰$ sein, und weniger genaue Instrumente einer geringeren Klasse überwiesen werden. Büretten kann man unmöglich durch Theilung genügend justiren; sie sollen daher gleichmässig getheilt und dann kalibrirt werden, um sie mit einer Korrektionstabelle zu gebrauchen. Bei der Kalibrirung muss jede gemessene Stelle auf $\pm 0{,}1$ mm richtig sein und im Bereiche jedes ccm eine geaichte Stelle liegen. Obiges ist allerdings in erster Linie für wissenschaftliche Zwecke zu beachten.

Ganz zu ersparen ist dem technischen Chemiker also auch heut die Kalibrirung von Messgefässen nicht; abgesehen von dem Falle, wo der Kosten wegen ungeaichte Büretten u. s. w. angeschafft werden, wird man für wichtige und für specielle Fälle doch eine noch genauere Kalibrirung vornehmen müssen, als sie durch die amtlich gestatteten Fehlergrenzen der geaichten Gefässe verbürgt ist. Diese Operation ist ja auch leicht genug, nur etwas zeitraubend bei durchgetheilten Gefässen (Büretten und Messpipetten). Grössere Messkolben prüft man auf einer hinreichend tragfähigen, noch 0,1 oder besser 0,05 g anzeigenden Tarirwage. Für alle übrigen Zwecke dient die feine Analysenwage und ein Wägegläschen mit Glasstöpsel. Man lässt den Inhalt der Vollpipetten auf einmal, denjenigen der Büretten und Messpipetten in Portionen von 2—10 ccm je nach der erforderlichen Genauigkeit in das Wägegläschen einlaufen, wobei stets die S. 42 gegebenen Vorschriften in Bezug auf die Haltung der Pipette, das Abstreichen und die für Nachlaufen abzu-

wartende Zeit zu beobachten sind, und wägt diese Beträge aus. Das (destillirte) Wasser muss dabei so nahe wie möglich die Normaltemperatur (also 15°) nach den deutschen amtlichen Vorschriften besitzen. Die Operation wird mindestens zweimal, bei grösseren Abweichungen öfter gemacht und aus den Mittelresultaten eine Korrektionstabelle zusammengestellt. Bei Messkolben und Vollpipetten wird besser die Marke, dem gefundenen richtigen Werthe entsprechend, geändert.

Wo viele Kalibrirungen vorzunehmen sind, kann man die zeitraubenden Wägungen durch Messung mittels zuverlässiger Normalmessgeräthe ersetzen, wofür eine Anzahl specieller Apparate konstruirt worden sind, z. B. von Ostwald.

Selbstverständlich sollten beim praktischen Gebrauche die Maassflüssigkeiten immer dieselbe Temperatur wie bei der Kalibrirung (Aichung) haben. In dieser Beziehung wird die Aichung bei 17,5° oder 20° von vielen der amtlichen deutschen bei 15° vorgezogen, weil sie der gewöhnlichen Temperatur der Laboratorien näher komme. Kleinere Abweichungen von der Normaltemperatur haben nichts zu bedeuten, weil sie in die sonstigen Fehlergrenzen fallen, aber ganz bedeutende Fehler werden doch gemacht, wenn man etwa in einem nur 8—10° warmen oder noch kälteren Lokale arbeiten muss, was in Fabriklokalen im Winter oft vorkommt, oder andererseits, wie es in den besten Laboratorien unvermeidlich ist, im Sommer die Temperatur auf 25° oder darüber steigt. In solchen Fällen, d. h. wenn die Temperatur mehr als 2—3° von der normalen abweicht, sind Korrektionen ganz unvermeidlich. Für die allermeisten Fälle genügt es, wenn man diesen Korrektionen die Volumänderung des destillirten Wassers zu Grunde legt; wo es auf die grösste Genauigkeit ankommt, wird man die von Alfred Schulze (Zeitschr. anal. Ch. 21, 167) für eine Anzahl von Normalflüssigkeiten ausgearbeiteten Tabellen benutzen.

Zur Korrektion für die Ablesungen bei Temperaturen über 15° giebt Jul. Wagner folgende bequeme Tabelle, welche zeigt, um wieviel die Ablesungen bei 15—25° Lufttemperaturen zu korrigiren sind. Die Zahlen dieser Tabelle bedeuten Hunderstel von Kubikcentimetern und gelten für destillirtes Wasser oder verdünnte Normallösungen.

	Abzuziehen in $^1/_{100}$ ccm		
t =	für je 1 ccm	für je 10 ccm	für je 20 ccm
16°	0,015	0,2	0,3
17°	0,031	0,3	0,6
18°	0,047	0,5	0,9
19°	0,065	0,7	1,3
20°	0,084	0,8	1,7
21°	0,100	1,0	2,0
22°	0,125	1,3	2,5
23°	0,146	1,5	2,9
24°	0,168	1,7	3,4
25°	0,191	1,9	3,8

Diese Tabelle gilt für die Ausdehnung des destillirten Wassers. Nach den Bestimmungen von Alfred Schulze (S. 45) weichen Zehntelnormallösungen von den Werthen für dest. Wasser nur unbedeutend ab, aber bei $^1/_1$ Normallösungen können die Differenzen das Doppelte bis Vierfache der für Wasser geltenden Werthe betragen. Bei Anwendung solcher Lösungen werden also schon ganz merkliche Fehler begangen, wenn man sich nicht ganz nahe an der Normaltemperatur hält, bei der die Lösungen eingestellt waren. Bei Normalsalzsäure z. B., die bei 15° eingestellt war, muss man bei 10° gemachte Ablesungen mit 0,9991, bei 20° gemachte Ablesungen mit 1,0011 dividiren, wenn man nicht einen Fehler von ± 0,1 Proc. machen will. Bei Normalschwefelsäure wäre der Fehler schon etwa $1^1/_2$ mal grösser als bei destillirtem Wasser.

Fig. 26.

Instrumente für Maassanalyse.

Diese, also Messkolben, Messcylinder, Pipetten, Büretten sind jedem technischen Chemiker bekannt. Eine ausführliche Beschreibung ihrer verschiedenen Formen mit zahlreichen Abbildungen findet sich als erster Abschnitt des Mohr-Classen'schen Lehrbuches der chem. analyt. Titrirmethode. Hier seien nur einige für technische Laboratorien speciell beachtenswerthe Punkte hervorgehoben.

Von den verschiedenen Arten von Büretten ist die zugleich billigste und zweckmässigste diejenige ohne metallenen Quetschhahn mit Glasstäbchenverschluss, wie sie in Fig. 26 gezeigt sind.

Beim Zusammendrücken an der Stelle, wo das Glasstäbchen *a* liegt, nimmt das Kautschukrohr die in Fig. 27 gezeigte Form an, lässt also an beiden Seiten Kanäle für die Flüssigkeit. Man erlangt bald damit solche Uebung, dass man beliebig schnell oder langsam auslaufen lassen kann. Diese gar nichts kostende Vorrichtung ist viel dauerhafter als alle die verschiedenen Formen von Quetschhähnen nebst den dazu gehörigen Kautschukröhren. Wäre Mohr, statt auf seinen Quetschahn, auf diese (erst viel später aufgekommene) Form gekommen, so hätte er sie gewiss mit noch grösserem Eifer und Erfolg als seinen Quetschhahn verbreitet. Man kann sogar dieselbe Form von Abschlüssen für gasanalytische Zwecke brauchen, besonders bei Orsat-Apparaten, statt der theuren und zerbrechlichen Glashähne.

Fig. 27.

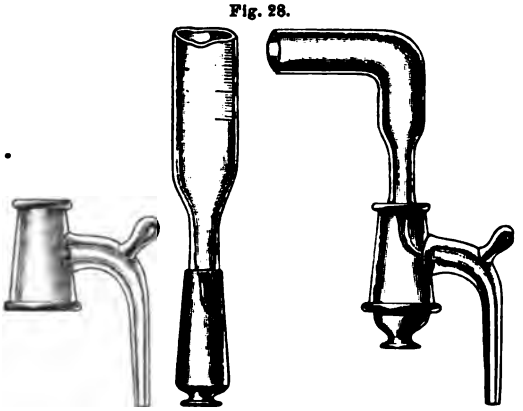
Von den für Chamäleon und Jodlösung doch nicht entbehrlichen Glashahnbüretten sind nur diejenigen mit seitlichem Hahn brauchbar.

Zweckmässig erscheint auch die von Desaga neuerdings gelieferte Form, bei welcher ein umgekehrter Hahn vorhanden ist, dessen Oeffnung und Schliessung durch Drehung der Hülse um die an dem Bürettenrohr angeschmolzene Achse geschieht (Fig. 28), so dass nicht, wie bei den gewöhnlichen Glashähnen, der Schlüssel herausfallen kann.

Das Ablesen der Büretten kann für die Betriebskontrole in Fabriken meist ohne besondere Vorsichtsmaassregeln erfolgen. Für feinere Laboratoriumsarbeit sind jedoch solche unerlässlich. Von solchen seien folgende angeführt.

Nach den Vorschriften der Kaiserl. Normal-Aichungs-Kommission (1893) sollen die Marken für die Theilungen mindestens die Hälfte der

Fig. 28.



Glaswand umfassen, sie also voll oder zu $^3/_5$ umfassen. Hierdurch lässt sich die Parallaxe beim Ablesen allerdings vermeiden; es sind aber gegen diese Vorschrift technische Bedenken erhoben worden.

Sehr häufig wird die Ablesung nach dem Vorschlage von Fresenius dadurch unterstützt, dass man ein in der unteren Hälfte geschwärztes Blatt Papier so hinter die Bürette hält, dass die Grenzlinien zwischen Schwarz und Weiss einige Millimeter unter dem Meniscus liegt, der dann dunkel und scharf begrenzt erscheint. Am besten versieht man das Blatt mit Schlitzen, um es über die Bürette zu streifen.

Die Büretten nach Schellbach sind mit zwei schmalen weissen Längsstreifen in der Hinterwand versehen, durch welche an der Meniscusgrenze eine feine Spitze entsteht, welche man zur Ablesung verwerthet.

Am meisten zu empfehlen ist der Gebrauch eines Schwimmers, freilich nicht des von Erdmann erfundenen cylindrischen Schwimmers,

der nicht allein durch sein häufiges Steckenbleiben, besonders beim Auffüllen der Büretten, viel Aergerniss bereitet, sondern auch durch seine häufige Schiefstellung und vor Allem durch das ungleiche kapillare Aufsteigen der Flüssigkeit zwischen seiner Aussenwand und der Innenwand der Bürette die von ihm erhoffte grössere Genauigkeit der Ablesung ganz illusorisch macht, und der daher wohl von der Mehrzahl der Chemiker auf die Länge nicht benutzt wird.

Um so empfehlenswerther ist der in Fig. 29 gezeigte, lange nicht genügend bekannte Kugelschwimmer, der sich niemals klemmt und bei dem die Kapillaritätswirkungen fortfallen. Er muss unten so be-

Fig. 29.

Fig. 30.

lastet sein (mit Quecksilber), dass er ganz senkrecht schwimmt. Diesen Schwimmer kann man überall anwenden, ausser für koncentrirte Chamäleonlösung (bei $^1/_{10}$ N.-Lösung ist er noch brauchbar). Für diese ist der von Rey[1]) angegebene Doppelschwimmer, Fig. 30, brauchbar, bei dem die obere Kugel über die Flüssigkeit herausragt. Der Strich ist auf dieser angebracht und wird also die Ablesung nicht innerhalb der dafür zu dunklen Flüssigkeit, sondern darüber gemacht. Diese Art Schwimmer verträgt wegen des Obergewichtes ausserhalb der Flüssigkeit nur eine sehr geringe Belastung am unteren Ende und ist deshalb nicht so leicht genau senkrecht zu halten.

Mittels des Schwimmers kann auch ein wenig Geübter mindestens die doppelte Genauigkeit wie ein Geübter ohne denselben erreichen[2]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2098.

[2]) Jul. Wagner (a. a. O.) bezweifelt zwar den Nutzen von Schwimmern „gleichviel welcher Konstruktion", aber ohne dafür irgend welche Belege zu

Selbst ein Anfänger wird damit noch Viertel der kleinsten Theilungen ablesen können, also z. B. bei Theilung in Zehntel-ccm: 1,00—1,02 —1,05—1,07—1,10 u. s. w. Ein Geübterer vermag bei hinreichend feinen Strichen auf dem Schwimmer selbst Zehntel der kleinsten Theilungen abzuschätzen, also im eben erwähnten Falle auf Hundertstel ccm abzulesen. Dazu wird man allerdings, um sicher zu gehen, eine Lupe oder noch besser ein Ablesefernrohr verwenden; illusorisch wird aber diese Genauigkeit, wenn die Bürettenfehler zu gross sind, oder wenn die Theilstriche dafür zu grob und ungleichförmig sind, was häufig genug der Fall ist. Darum ist auch die von Prinzl vorgeschlagene Nonius-Theilung des (Erdmann'schen) Schwimmers, so unanfechtbar diese Verbesserung im Princip ist, kaum in weiteren Gebrauch gekommen, auch wohl grade, weil sie nur auf cylindrische Schwimmer anwendbar ist, deren Uebelstände oben erwähnt worden sind.

J. Bergmann (Zsch. angew. Ch. 1898, 853) beschreibt eine „Meniscus-Einstellungsblende", bestehend aus einer geschwärzten Holzklammer mit Griff, welche den Hals des Messgeräthes umfasst und auf der eine Platte matten Glases senkrecht aufruht. Die Wirkung dieser Vorrichtung muss mit derjenigen des schwarz-weissen Papieres (S. 49) übereinstimmen.

„Sehr wesentlich zum Erhalten genauer Resultate ist die vorherige sorgfältige Reinigung der Bürette. Atwater und Woods[1]) füllen zu diesem Zwecke die Büretten mit einer starken Alkalilauge, lassen sie einige Minuten stehen, dann leer laufen, waschen mit Wasser, dann mit Salzsäure, wieder mit Alkali und wieder mit Wasser aus und fahren damit so lange fort, bis beim Auslaufen von Wasser keine einzelnen Tropfen mehr an den Wandungen haften bleiben. Auch mit Chromsäure und Schwefelsäure erhielten die Verfasser gute Resultate. Sie geben dann schliesslich noch die ihnen von der Firma für Präcisionsmechanik Fauth & Co. in Washington mitgetheilte Reinigungsmethode (Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Aether) an. — C. Mohr[2]) empfiehlt zur Reinigung der Büretten, dieselben mit einer ziemlich starken, am besten mit Schwefelsäure stark angesäuerten Chamäleonlösung gefüllt 1—2 Tage stehen zu lassen, sie dann zu entleeren und mit verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen." Sehr wirksam ist auch die bekannte Mischung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (Jul. Wagner).

Nicht ganz reine Büretten lassen beim Abfliessen Tropfen der Flüssigkeiten an den Wänden zurück, was grosse Ungenauigkeiten verursacht. Wenn man, was vorkommt, dies auch durch die beschriebenen

geben, so dass der Verf. denn doch bei seiner vieljährigen Erfahrung in dieser Beziehung die Angaben des Textes aufrechterhalten muss.

[1]) Journ. of analytical chemistry 1, 373; Z. anal. Chem. 1888, 494.

[2]) Chem. Z. 11, 561.

Reinigungsmethoden nicht abstellen kann, so muss man solche Büretten nur für den Gebrauch bei rohen Betriebskontrolen in Anwendung behalten.

Von Büretten-Stativen und Haltern wird man in technischen Laboratorien wohl keine der komplicirteren Formen, sondern nur die einfachen und billigen verwenden, namentlich diejenigen, bei denen eine grössere Anzahl von Büretten neben einander aufgestellt werden kann. Sehr nöthig ist es, solche Formen zu wählen, bei denen nicht ein Theil der Theilung durch den Halter verdeckt wird. Eine äusserst einfache und billige Form von Haltern zeigt Fig. 31[1]). Die Bürette liegt einerseits in den halbrunden Ausschnitten des Holzes und wird an diese durch die Darmseite *a* vermittels des drehbaren Stiftes *b* angepresst. Durch Drehung von *b* kann man *a* so weit auslassen, dass man die Bürette leicht hinein- oder herausnehmen kann.

Sehr allgemein verwendet man in technischen Laboratorien Büretten mit Vorrichtung zum Füllen von unten mittels eines unten angeschmolzenen Seitenröhrchens oder (was sich dann an jeder gewöhnlichen Bürette anbringen lässt) mittels eines zwischen das untere Ende der Bürette und die Auslaufsspitze eingeschalteten T-Stückes, an dessen Horizontalarm sich ein Kautschukrohr anschliesst, das zu einem höher aufgestellten Vorrathsgefäss führt (Fig. 32). Durch einen eingeschalteten Quetschhahn oder Glashahn wird nach Bedarf die Bürette von unten gefüllt, was einen augenfälligen Gewinn an Zeit und Reinlichkeit mit sich bringt. Auch für Flüssigkeiten, die nicht mit Kautschuk in Berührung gebracht werden dürfen, ist dieses Füllungsprincip vorgeschlagen worden, z. B. von Gawalowski (Zsch. f. anal. Ch. **24**, 218), indem man zwischen der Bürette und der Vorrathsflasche eine unten an der Bürette angeschmolzene, oben heberförmig in die Flasche eintauchende starre Glasverbindung anbringt. Dies ist aber ein viel zu zerbrechlicher Apparat, der schon bei Erschütterungen des Bodens zu Schaden kommt, und er ist auch darum zu verwerfen, weil es dabei fast unmöglich ist, eine Maassregel zu erfüllen, die allerdings auch sonst wohl oft vernachlässigt werden mag, deren genaue Beachtung aber unbedingt vorgeschrieben werden muss. Man muss nämlich, gleichviel ob man eine stehende Nachlaufvorrichtung besitzt oder ob man die Büretten von Hand auffüllt, die Vorrathsflaschen für Normallösungen mindestens einmal täglich gut umschütteln, um das aus der Flüssigkeit abdunstende Wasser, das sich im oberen, leeren Theile des Gefässes kondensirt, wieder mit der Lösung zu vereinigen. Dass man das Vorrathsgefäss, wenn es in der oben beschriebe-

[1]) Ich habe diese Form in amerikanischen Laboratorien gesehen und C. Desaga in Heidelberg veranlasst, sie anzufertigen.

nen Weise mit der Bürette zum Nachlaufen verbunden ist, durch Röhren mit Chlorcalcium, Aetzkali u. s. w. nach aussen abschliessen oder (was weniger bequem ist), daraus ein Rohr oben in die Bürette zurückführen muss um Veränderung durch Verdunsten von Wasser, Anziehung von

Fig. 31.

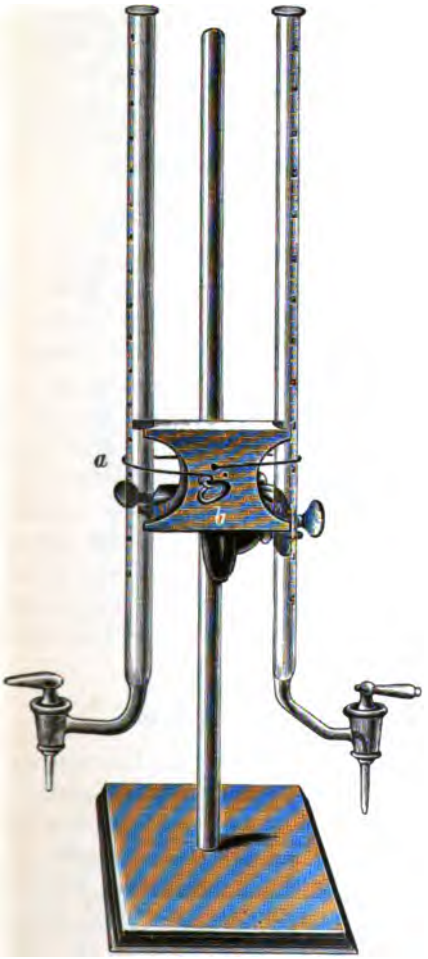
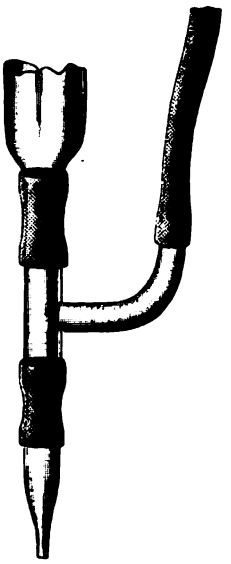


Fig. 32.

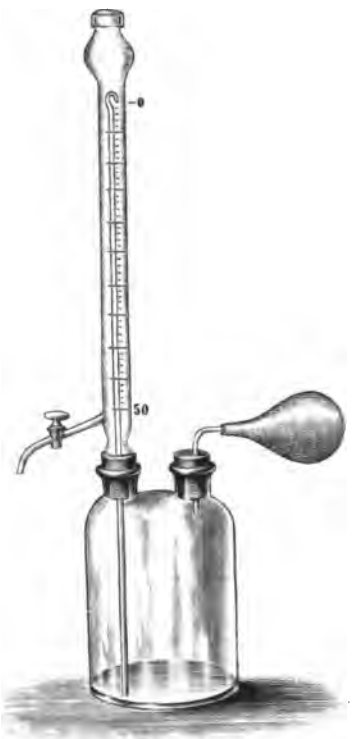


Kohlensäure oder Sauerstoff u. dgl. zu vermeiden, versteht sich von selbst. Man übersehe auch nicht, jedesmal vor dem ja nur in grösseren Zeiträumen nöthigen Auffüllen des kleineren, zum Speisen der Büretten dienenden Gefässes das grosse Vorrathsgefäss, in dem die Hauptmenge der Normallösung aufbewahrt wird und das häufig 50 l und mehr fasst, trotz

der dadurch verursachten Mühe ebenso, wie oben für das kleinere Gefäss vorgeschrieben, umzuschütteln. Bei Anordnung der bekannten eisernen Säureballonständer kann man dies ohne Hilfe allein ausführen.

Für recht viele Zwecke sind die u. A. von O. Knöfler konstruirten Apparate sehr gut zu verwenden, bei denen die Bürette auf der Vorrathsflasche selbst steht und durch Einblasen mittels eines Gummiballes von unten gefüllt wird. Die Apparatenhandlungen führen verschiedene Formen dieser Apparate. Hierbei kann man auch Berührung mit Kautschuk ausschliessen, ohne das Umschütteln der Flasche unmöglich zu machen.

Fig. 33.



Sehr gut kann man damit auch eine (ebenfalls in den Handlungen in verschiedenen Ausführungsarten vorhandene) Ueberlaufvorrichtung verbinden, bei denen man nicht auf den Nullpunkt einzustellen braucht, weil dieser durch das Oberende der Bürette selbst gebildet wird und das beim Einfüllen Ueberlaufende immer wieder in das Gefäss zurückläuft. Fig. 30 zeigt eine solche Form (von Paul Altmann in Berlin); eine andere werden wir sofort bei den Pipetten kennen lernen.

Pipetten.

Ueber Messpipetten ist hier weiter nichts zu sagen und ist nur auf S. 42 zu verweisen, was die Art ihres Gebrauches betrifft. Man braucht selten solche Pipetten in grösseren Dimensionen, meist nur 1 ccm (in $^1/_{100}$ getheilt), 2 ccm (in $^1/_{50}$ getheilt) und 5 ccm, allenfalls 10 ccm (in $^1/_{20}$ oder $^1/_{10}$ getheilt). Da sie meist zur Abmessung der zu analysirenden Lösung dienen, so ist auf ihre Richtigkeit besonderes Gewicht zu legen.

Die von O. Bleier (Chem. Zg. 1897, 1028 u. s. w.) angegebenen Messgefässe, von denen Fig. 34 die Messpipette zeigt, sollen mittels einer und derselben Pipette, sagen wir Mengen bis 50 ccm in beliebigen Grössen ausfliessen lassen, je nachdem man die Punkte *b*, *c*, *d*, *e* oder

f als Nullpunkte annimmt. Zwischen *b*—*c*, *c*—*d*, *d*—*e*, *e*—*f* müssen immer ganz genau 10 ccm enthalten sein und die Verbindungsröhrchen nicht zu weit sein, sonst würde dieses recht sinnreiche Princip keinen praktischen Werth haben.

Auch über die Art des Gebrauches von Vollpipetten sei auf S. 42 verwiesen. Man verwendet heutzutage „Pipetten auf Abstrich", bei denen nur eine obere Marke vorhanden ist, meist nur für weniger wichtige Zwecke, namentlich Betriebsanalysen; da, wo es auf möglichst grosse Genauigkeit in der Abmessung ankommt, bedient man sich der

Fig. 34.

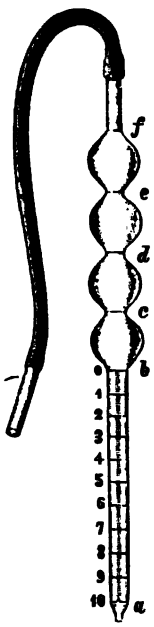
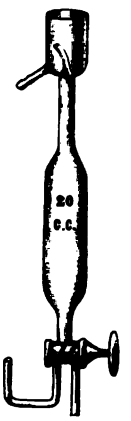


Fig. 35.

Fig. 36.



Pipetten, welche auch eine untere Marke besitzen, die am besten grade über der Verengerung angebracht ist, an der Stelle, bis zu welcher die Pipette bei verdünnten Lösungen von selbst ausläuft, so dass man nicht leicht aus Versehen über diesen Punkt hinauskommen wird.

Da, wo man sehr häufig mit der Pipette eine und dieselbe Menge abzumessen hat, sind die sich selbsteinstellenden Pipetten (Pipetten mit Ueberlauf) sehr angebracht, am meisten da, wo es sich um grössere Mengen 50—100 ccm) handelt, aber oft auch in anderen Fällen. Fig. 35 und 36 zeigen solche Pipetten, die natürlich auch in anderen Formen vorkommen.

Man übersehe nicht, dass bestenfalls das Messen in Pipetten dem Wägen auf einer analytischen Wage an Genauigkeit weit nachsteht. Das vor Allem für technische Zwecke so sehr gebräuchliche Verfahren, eine grössere Menge von Substanz abzuwägen, in einem Messkolben aufzulösen und davon mittels einer Pipette einen aliquoten Theil zur Analyse herauszunehmen, ein Verfahren, dessen grosse Vortheile für viele Zwecke hier gar nicht erörtert zu werden brauchen, ist selbst bei sorgfältiger Kalibrirung der Messgefässe (ohne eine solche ist es ganz zu verwerfen) in Bezug auf die eigentliche analytische Operation nie so genau, als die Abwägung einer geringeren Menge von Substanz und direkte Analyse derselben. Allerdings kann letzteres durch die Schwierigkeit, eine gute Durchschnittsprobe in kleinem Maassstabe zu erhalten, wieder mehr als aufgewogen werden.

Qualität des Glases für Maassanalyse.

Es ist sehr wichtig, auf diese zu achten und zwar nicht allein auf das für die Messinstrumente (Büretten, Kolben etc.) verwendete Glas, in Bezug worauf man ja vom Hersteller der Instrumente abhängig ist, sondern ganz ebenso auf das Material der beim Titriren angewendeten Bechergläser und Kolben. Es ist längst bekannt, dass viele Gläser schon durch destillirtes Wasser, noch mehr aber durch Alkalien langsam angegriffen werden und sowohl Kieselsäure, wie auch Alkali abgeben. Gegen Säuren leisten sie viel mehr Widerstand. Früher kam es oft vor, dass Büretten, in denen Natronlauge längere Zeit stand, Risse bekamen; neuerdings scheint dies weniger vorzukommen, doch wird man alkalischen Normalflüssigkeiten, die in gewöhnlichem Glase längere Zeit gestanden haben, nicht ohne weiteres trauen können.

Ungleich stärker ist der Angriff auf das Glas beim Erhitzen. Schon aus diesem Grunde ist die grössere Schärfe des Farbenwechsels bei Phenolphtaleïn und Lackmus gegenüber Methylorange in den meisten Fällen ganz trügerisch, denn da man bei den erstgenannten Indikatoren längere Zeit kochen muss, um die Kohlensäure auszutreiben, so wird, wenn man dies in Gefässen aus gewöhnlichem Glase thut, leicht die Titration einen merklich zu hohen Alkaligehalt ergeben. Hiergegen kann man sich durch Anwendung von Porzellangefässen oder, wenn auch nicht ganz mit derselben Sicherheit, durch diejenige von besonders zu diesem Zwecke fabricirten Glassorten (Resistenzglas) schützen.

Dass auch jetzt noch ganz stark alkalisch reagirendes Glas im Handel vorkommt, zeigt eine Mittheilung von Liebermann (Berl. Ber. 1898, 1818).

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Diese beiden Operationen gehören zusammen und werden deshalb hier gemeinschaftlich behandelt. Sie beruhen darauf, dass beim Zusammentreffen von sauer und alkalisch reagirenden Lösungen, die aber nicht nothwendig freie Säuren oder Alkalien zu enthalten brauchen, ein bestimmter Punkt erreicht wird, bei dem ein der Lösung zugesetzter Indikator seine Farbe ändert.

Dieser Punkt kann mit dem zusammenfallen, was man gewöhnlich mit „Neutralität" bezeichnet, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Wenn Lösungen von Salzsäure mit solchen von Natron zusammenkommen, so wird allerdings bei allen im praktischen Gebrauch stehenden Indikatoren der Farbenumschlag eintreten, sobald auf ein Molekel HCl gerade ein Molekel NaOH kommt, also die Verbindung NaCl sich bilden könnte. Da man stets mit verdünnten Lösungen arbeitet, so ist allerdings nach den neueren Anschauungen nicht anzunehmen, dass wirklich nur die Verbindung NaCl als solche dann in der Lösung vorhanden ist; vielmehr wird der grösste Theil derselben in freie Ionen von $Na^{\cdot}$ und Cl' dissociirt sein, gerade wie schon vorher das Natron grösstentheils in $Na^{\cdot}$ und OH', die Salzsäure in $H^{\cdot}$ und Cl' dissociirt war. Die „Neutralisation" bedeutet vielmehr nur, dass nunmehr keine (oder keine merklichen Mengen) Wasserstoff-Ionen, welche die saure Reaktion hervorrufen, noch Hydroxyl-Ionen, welche die alkalische Reaktion geben, mehr vorhanden sind, indem die $H^{\cdot}$-Ionen der Salzsäure sich mit den OH'-Ionen des Natrons geradeauf zu H_2O-Molekeln vereinigt haben.

Ob nun dieser Zustand eingetreten ist, das wird daran erkannt, dass bei gewissen Farbstoffen schon der geringste Ueberschuss einer Säure oder aber einer Basis, also ganz wenige Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen eine deutliche Aenderung der Farbe nach der einen oder der anderen Richtung hin zur Folge haben. Eine Theorie der Indikatoren ist zuerst von Ostwald (Wissensch. Grundlagen der analyt. Chemie 1894, 2. Aufl., S. 103ff.) aufgestellt worden, dessen Ausführungen ich hier mit einigen Abkürzungen und eigenen Bemerkungen (als Fussnoten) wiedergebe[1]).

Damit ein Farbstoff als Indikator brauchbar sei, muss er entweder saurer oder basischer Natur sein und muss im nicht dissociirten Zustande eine andere Farbe haben als im Ionenzustande. Ferner darf er keine starke Säure (oder Basis) sein, da er sonst schon im freien Zu-

[1]) Gerade aus dem Grunde, weil man sie in den früheren Lehrbüchern natürlich noch nicht finden kann.

stande in seine Ionen zerfallen wäre und keine Aenderung seiner Farbe bei der Neutralisation zeigen würde. Denn bei der Neutralisation einer starken Säure gehen nur ihre freien Wasserstoff-Ionen mit dem Hydroxyl der Basis in Wasser über, während das Anion keine Aenderung erleidet. Eine schwache Säure existirt aber zum grossen Theile nicht als Ion, sondern als undissociirte Molekel in der Lösung, und erst durch die Neutralisation, d. h. durch den Uebergang in ein Neutralsalz tritt die Ionenbildung ein, da die Neutralsalze auch der schwachen Säuren sehr vollständig dissociirt sind.

Die Eigenschaften eines Indikators hängen im Uebrigen wesentlich von dem Dissociationsgrade ab. Ist er eine sehr schwache Säure (oder Basis), so werden auch Säuren (Basen) von mittlerem oder noch geringerem Dissociationsgrade, sowie sie im geringsten Ueberschusse zugegen sind, ihm ihren Wasserstoff abgeben, um die den Uebergang aus dem Ionenzustand in die nicht dissociirte Molekel anzeigende Farbenänderung hervorzurufen. Solche Indikatoren, z. B. Phenolphtaleïn, werden daher gegen Säuren sehr empfindlich sein und sich auch zur Messung ziemlich schwacher Säuren, wie Essigsäure, verwenden lassen. Dagegen bilden sie mit schwachen Basen nur unvollkommen Salze, da diese durch das Wasser hydrolytisch zersetzt werden[1]).

Während also die durch Alkali rothgefärbte Lösung, die das Salz des Phenolphtaleïns, d. h. dessen Ionen enthält, durch den geringsten Ueberschuss von freier Säure entfärbt wird, indem sich die farblose, nicht dissociirte Molekel bildet, wirken schwache Basen nur unvollkommen und unscharf. Schon bei Ammoniak gehört ein merklicher Ueberschuss dazu, um in sehr verdünnten Lösungen die hydrolytische Wirkung des Wassers zu überwinden und das rothe Anion des normalen Phenolphtaleïnsalzes entstehen zu lassen. Daher ist Phenolphtaleïn ein nur für die stärksten Basen und mithin nicht allgemein für Alkalimetrie geeigneter Indikator[2]), wohl aber für die Acidimetrie, insbesondere schwächerer Säuren, bei welcher man zur Neutralisation beliebig starke Basen wählen kann.

Umgekehrt ist ein anderer Indikator, das Methylorange, eine mittelstarke Säure, deren Ionen gelb gefärbt sind, während die nicht dissociirte Molekel roth ist. Die wässerige Lösung der reinen Säure ist schon merklich dissociirt und zeigt daher eine Mischfarbe. In einer basischen Flüssigkeit zeigt sich die gelbe Farbe des Ions. Bei Zusatz

---

[1]) d. h. in der Lösung freie Basis und freie Säure nebeneinander besteht, was also von der elektrolytischen Dissociation in Ionen ganz verschieden ist.

[2]) Umsoweniger als die bei der Titration von kohlensauren Salzen freiwerdende Kohlensäure stark auf ihn einwirkt.

einer starken Säure geht beim geringsten Ueberschuss derselben infolge der Massenwirkung des Wasserstoff-Ions die Dissociation zurück und die rothe Farbe der unzersetzten Molekel tritt auf. Dies gilt aber mit Schärfe nur bei starken Säuren. Bei schwachen, d. h. wenig dissociirten Säuren entsteht bei der Ueberschreitung des Neutralisationspunktes nur allmählich eine grössere, sichtbare Menge nicht dissociirter Molekeln von Methylorange; die Röthung tritt demnach erst nach erheblicherem Zusatze der Säure und stufenweise ein: die Reaktion wird unscharf und hier, also für Titration mit schwächeren Säuren, ist das Methylorange demnach nicht am Platze.

Dagegen ist es der richtige Indikator für die Titration aller, auch der schwachen Basen; denn bei seiner ausgeprägt sauren Natur bildet es auch mit diesen noch Salze, die durch Wasser nicht merklich hydrolysirt werden, und giebt daher scharfe Umschläge auch dort, wo schwächer saure Indikatoren versagen.

Die übrigen sauren Indikatoren liegen zwischen diesen beiden Extremen. Ganz analog sind von den basischen Indikatoren nur die stärker dissociirten für Titration schwacher Säuren brauchbar, während schwache Basen einen möglichst schwach basischen Indikator erfordern.

Weder bei sauren noch basischen Indikatoren darf man in das Extrem der stärksten Dissociation gehen. Ein sehr stark saurer Körper ist in saurer Lösung bereits so gut wie vollständig dissociirt; seine Anionen sind schon im freien Zustande vorhanden und nehmen diesen nicht erst durch Salzbildung an, ändern also bei der Neutralisation ihre Farbe gar nicht. Daher zeigen z. B. Pikrinsäure, Uebermangansäure u. s. w. in saurer und alkalischer Lösung gleiche Farbe.

Die Gegenwart von Kohlensäure, die bei Berührung mit atmosphärischer Luft auf basische Flüssigkeiten einwirkt, ist bei der Messung schwacher Säuren streng auszuschliessen; man muss dann die alkalische Titrirflüssigkeit gegen die atmosphärische Flüssigkeit streng abschliessen[1]). Bei der Titration starker Säuren dagegen kann man die Wirkung der

[1]) Ostwald empfiehlt für diesen Fall als am besten Barytwasser, das Andere sogar auch für die Titration starker Säuren allgemein anwenden, aber nach meiner Ansicht aus einem ganz unstichhaltigen Grunde, nämlich weil das Barytwasser nicht kohlensäurehaltig werden könne (indem das entstehende $BaCO_3$ sich unlöslich ausscheidet). Wenn es darauf ankommt, die Kohlensäure auszuschliessen, wie in dem im Text erwähnten Fall, so kann man dies bei Natronlauge genau ebensogut und durch dieselben Mittel wie bei Barytwasser thun; und wo es nicht darauf ankommt, wie bei der Titration starker Säuren mit entsprechenden Indikatoren, sind Aetznatron oder Aetzkali dem Barytwasser weit vorzuziehen, gerade weil durch Kohlensäure in den ersteren nicht wie in dem letzteren eine den Titer ändernde Ausscheidung entsteht.

Kohlensäure durch Wahl eines Indikators von mittlerer Säurestärke unschädlich machen, am besten Methylorange, mit dem man sogar Karbonate[1]) direkt titriren kann. Der Uebergang ist hier um so schärfer, je koncentrirter die Lösung ist, da die Unterschiede der Dissociation bei wachsender Verdünnung zunehmend verwischt werden. Aehnlich wie Kohlensäure verhält sich Schwefelwasserstoff.

Bei der Titrirung mehrbasischer Säuren treten zuweilen unscharfe Uebergänge ein, die auf eine Hydrolyse der neutralen Salze hindeuten, in Folge einer stufenweisen Dissociation. Für den Farbenübergang des Indikators kommt nur die Beschaffenheit des letzten schwächsten Wasserstoffatoms in Frage, da das erste (oder die ersten) bereits durch die ersten Antheile der zugesetzten Basis beseitigt worden sind. Auch hier kann durch Hydrolyse ein unscharfer Uebergang verursacht werden.

Auf dem gleichen Umstande beruht das verschiedene Verhalten mehrbasischer Säuren gegen verschiedene Indikatoren. Phosphorsäure verhält sich mit Methylorange wie eine einbasische Säure, d. h. nur ihr erstes Wasserstoffatom ist genügend dissociirt, um den gelben Säureionen den zur Bildung der rothen Molekel erforderlichen Wasserstoff liefern zu können. Mit dem viel schwächer sauren Phenolphtaleïn verhält sich die Phosphorsäure als zweibasisch, weil es viel geringere Koncentration der Wasserstoff-Ionen braucht, um in die farblose, nicht dissociirte Verbindung überzugehen. Das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure hat so schwach sauren Charakter, dass das entsprechende Alkalisalz in wässeriger Lösung stark hydrolysirt und eine Titrirung nicht ausführbar ist.

Aehnlich erklärt es sich, dass man Kohlensäure mit Phenolphtaleïn als einbasische Säure titriren kann.

In diesen Fällen sind die Farbenübergänge sämmtlich weniger scharf als bei den starken einbasischen Säuren, und man muss auf grössere Koncentration achten, da die Vorgänge sich etwas mit der Verdünnung verschieben.

Nach Ostwald (dem wir bisher gefolgt sind) soll man im Allgemeinen solche nicht ganz scharfe Reaktionen für Bestimmungen nicht anwenden. Dies wird bestätigt durch eine Arbeit von Küster (Ztschr. f. anorg. Ch. 13, 127 ff.), in der gezeigt wird, dass und warum man die Entfärbung des Phenolphtaleïns beim Zusatze von Salzsäure zu Natriumkarbonatlösungen, die bei beendigter Bildung von $NaHCO_3$ eintreten soll, für irgend genauere Bestimmungen nicht verwenden kann. Küster giebt in diesem Aufsatze eine Anzahl Betrachtungen, welche die Theorie

[1]) Und Bikarbonate.

der Indikatoren auf Grund der Ionisirungstheorie noch über die Ostwald'schen Ausführungen hinaus erweitern. Nach ihm kann man das Methylorange, d. h. die Dimethylanilin-p-azobenzol-p-sulfosäure,

$$N(CH_3)_2 - C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 - SO_3H$$

nur als eine starke Säure ansehen, die in wässerigen und sauren Lösungen in Bezug auf die Sulfogruppe sicher praktisch vollständig ionisirt ist, welche Ionisirung demnach mit dem Farbenumschlage nichts zu thun haben könne. Auch stimmt der plötzliche Umschlag nicht zu der Annahme, dass der Farbstoff eine mittelstarke Säure sei, was eine allmähliche Zurückdrängung der Ionenbildung bei Zufuhr von Wasserstoff-Ionen zur Folge haben müsste. Küster giebt vielmehr folgende Erklärung. Das Dimethylamidoazobenzol ist eine starke Basis, welche diese Eigenschaft auch nach dem Eintritt der Sulfogruppe beibehält. Es werden sich deshalb in wässeriger Lösung die durch die primäre Ionenspaltung der Sulfogruppe gebildeten Wasserstoff-Ionen grösstentheils an das Stickstoffatom anlagern und auf dieses ihre positive elektrische Ladung übertragen, sodass ein „Zwitterion"

$$\cdot NH(CH_3)_2 - C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 - SO_3'$$

entsteht, welches gleichzeitig positiv (·) und negativ (') geladen ist, und welches schwach rothgefärbt ist, während das Anion:

$$N(CH_3)_2 - C_6H_4 - N_2 - C_6H_4 - SO_3'$$

intensiv gelb gefärbt. Letzteres wird deshalb in wässeriger Lösung trotz seiner geringen Menge die Farbe bestimmen; wenn es aber durch Zufuhr von Säure, d. i. von Wasserstoff-Ionen praktisch vollständig in das Zwitterion übergeführt wird, so tritt die Farbe des letzteren hervor, das sich wie eine sehr schwache Säure verhält, deshalb schon durch sehr wenig Wasserstoff-Ionen in seiner Ionenspaltung auf Null zurückgeführt wird und deshalb einen scharfen Farbenübergang verursacht.

Während dieser Theil der Theorie Küster's bisher nicht allgemein angenommen ist, dürften die weiter folgenden Angaben und Erklärungen desselben wohl ohne Widerspruch bleiben. Sie seien hier (auszugsweise) wiedergegeben, weil sie sich selbst in den neuesten Lehrbüchern noch nicht finden und das wissenschaftliche Verständniss der Titrirmethoden sehr zu fördern geeignet sind. Es wird dabei keinen Schaden thun, dass schon auf einige Einzelheiten, die bei Titrirungen mit Methylorange und Phenolphtaleïn zu beachten sind, eingegangen werden muss.

Thomson hat bemerkt (Ztsch. anal. Ch. 24, 224), dass bei der Titrirung karbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indikator der Uebergang nicht so scharf als bei freiem Alkali stattfindet. Dies schrieb er den durch die Titration gebildeten Salzen zu, aber augenscheinlich mit Unrecht, denn genau dieselben Salze entstehen ja auch

bei karbonatfreien Laugen; auch ist der Einfluss des Salzes, wenn auch durch die neueren Theorien erklärbar, sehr klein und bei Salzsäure überhaupt nicht mehr nachweisbar. Vielmehr liegt dies an der entweichenden Kohlensäure, die allerdings, so lange noch Karbonat vorhanden ist, die Farbe des Indikators nicht ändert, wohl aber, wenn das Karbonat verschwnnden ist. Diese Thatsache ist früher übersehen, aber von Küster aufgefunden und auf Grundlage der Arrhenius'schen Theorie wie folgt erklärt worden.

Methylorange ist nicht ein Reagens auf Kohlensäure oder irgend eine andere Säure, sondern zeigt nur an, dass in einer Lösung die Wasserstoffionen ein Minimum erreicht oder überschritten haben. Dies tritt in einer reinen wässrigen Lösung von CO_2 beim Atmosphärendruck ein; daher wird eine solche durch Methylorange rothgelb gefärbt (Mischfarbe der gelben Anionen mit den rothen Zwitterionen). Setzt man aber etwas Karbonat oder Bikarbonat dazu, so wird die Ionisation der Kohlensäure nach den bekannten Gesetzen (Ostwald a. a. O. S. 61) sofort unter das erforderliche Minimum hinuntergedrückt, weil beide nach dem Schema:

$$Na\,H\,CO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + H\,CO_3' \text{ und}$$

$$H_2\,CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + H\,CO_3'$$

das nämliche Ion $H\,CO_3'$ bilden. Nimmt man aber statt einer Sodalösung eine solche von Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumnitrat etc., so tritt die Aenderung ganz wie in reinem Wasser ein, weil die aus diesen Salzen entstehenden Ionen der elektrolytischen Spaltung der Kohlensäure nicht hinderlich sind.

Hiernach wird die bei der Titration von Sodalösung frei werdende CO_2 so lange nicht auf das Methylorange einwirken, als noch unzersetztes $Na\,H\,CO_3$ vorhanden ist. Sinkt aber durch langsamen Säurezusatz die Koncentration des Natriumbikarbonats und damit diejenige der HCO_3'-Ionen, so wird die Ionisation der Kohlensäure nach dem Schema: $H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$ fortschreiten, und in dem Momente, wo die dem Natrium äquivalente Menge Salzsäure zugefügt ist, den gleichen Betrag wie bei einer reinen wässrigen Lösung von CO_2 erreichen. Deshalb entwickelt sich der Farbenton dieser Lösung bei der Titration der Sodalösung nur allmählich. Ist aber dieser Punkt einmal erreicht, so muss ein Tropfen Salzsäure mehr, wegen der plötzlichen Vermehrung der Wasserstoffionen, auch eine plötzliche energische Farbenänderung hervorrufen.

Man soll deshalb so weit titriren, bis derselbe Farbenton erreicht ist, den eine gleich koncentrirte Lösung des Farbstoffs beim anhalten-

den Durchleiten von CO_2 erhält (der im verschlossenen Kolben tagelang unverändert bleibt). Dann ist das Ende der Reaktion mit äusserer Schärfe zu erkennen[1]).

Küster beweist ferner, dass, entgegen der früher allgemeinen Annahme, Natriumbikarbonat auch das Phenolphtaleïn in wässriger Lösung röthet; er erklärt dies in ganz analoger Weise. Da nämlich Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, so muss ihr primäres Salz $NaHCO_3$ schon ziemlich weitgehend hydrolysirt und die Koncentration der Hydroxylionen relativ gross sein. Phenolphtaleïn, das äusserst empfindlich gegen Hydroxylionen ist, wird sich also auch schon durch eine Lösung von reinem $NaHCO_3$ röthen, nicht aber bei Ueberschuss von freier Kohlensäure, welche die Hydrolyse des Bikarbonats und damit die Bildung von Hydroxylionen auf einen unmerklichen Grad zurückdrängt. Daher das sehr allmähliche, aber schliesslich doch vollständige Verschwinden der Rothfärbung bei der Titration von Sodalösung mit Phenolphtaleïn als Indikator. Genaue Versuche bestätigten dies und wiesen nach, dass diese Methode für genauere Bestimmungen durchaus unbrauchbar ist.

Waddell (Chem. Cbl. 1898, II, 165) nimmt im Gegensatze zu Küster an, dass bei Methylorange die undissociirte Substanz gelb und das Ion roth ist. Der Farbstoff ist eine schwache, in Wasser wenig dissociirte Base. Das Natronsalz der Methylorange ist in Wasser grösstentheils als freie Base, aber im undissociirten Zustand gleichfalls gelb. Die orangerothe Farbe der neutralen wässrigen Lösung ist auf die Farbe der Säureionen zurückzuführen.

Praktisch angewendete Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Die Anzahl der vorgeschlagenen Indikatoren ist eine ausserordentlich grosse. Eine ausführliche Beschreibung derselben findet sich in Mohr-Classen's Titrirmethode S. 75—96, in Clemens Winkler's Prakt. Ueb. in der Maassanalyse S. 27—32 und in Böckmann's Chem. techn. Untersuchungsmethoden 3. Aufl. I, 112—153. Der weitaus grösste Theil derselben ist aber wieder aus dem Gebrauche verschwunden, da die dafür gerühmten Vorzüge sich auf die Länge nicht bewährten. In allgemeinem Gebrauch geblieben sind nur 3 Indikatoren, welche für alle Fälle ausreichen: Lackmus, Methylorange und Phenolphtaleïn. Eigentlich ist auch der Lackmus, obwohl der älteste und früher so gut

[1]) Verf. kann dies nach seinen eigenen Versuchen bestätigen.

wie allgemein gebrauchte Indikator noch entbehrlich (auch nach Clemens Winkler) und thatsächlich in vielen Laboratorien nur in Form von Lackmuspapier im Gebrauche; aber da nicht alle Augen ebenso empfindlich für den Umschlag bei Methylorange wie bei Lackmus sind, namentlich bei künstlicher Beleuchtung, so hat schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Macht der Gewohnheit, der Lackmus noch immer grosse Verbreitung.

1. Lackmus.

Der Lackmus besteht aus kleinen, blauen Würfeln, in denen der eigentliche Farbstoff, nämlich das blaue Kalisalz der rothen Azolitminsäure, mit wechselnden Mengen von Calciumkarbonat, Gyps u. dgl. vermengt, zuweilen auch noch mit Indigo verfälscht ist.

Die gewöhnliche ältere Methode der Darstellung von Lackmustinktur bestand einfach darin, dass man die (besser nicht zerkleinerten) Würfel mit destillirtem Wasser übergiesst, den ersten Aufguss, der überschüssiges Kaliumkarbonat enthält, fortgiesst und erst die späteren Aufgüsse benutzt. Aber auch diese verbrauchen noch ziemlich viel Säure, ehe die blaue Farbe der violetten Neutralfarbe Platz gemacht hat. Die alte Regel war also: Man theile die Tinktur in zwei Hälften, färbe die eine durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder einer anderen starken Säure rein roth (ziegelroth) und vereinige sie mit der anderen Hälfte, worauf das Gemenge eine violette bis weinrothe Farbe erhält und sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien empfindlich ist.

Die bei Anwendung dieser Vorschrift eintretenden Uebelstände, namentlich die ungenügende Empfindlichkeit, hat man durch verschiedene Verbesserungen zu beseitigen gesucht. Nach Mohr-Classen (7. Aufl. S. 75) soll man die Lackmuswürfel zuerst drei- bis viermal mit 85 Proc. Weingeist auskochen, um einen fremden Farbstoff zu entfernen. Den ersten wässrigen Auszug soll man dann auch wegwerfen, die übrigen tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis sie eine violette Färbung angenommen haben. Am empfindlichsten werde die Lackmuslösung, wenn man sie mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen austreibt und dann tropfenweise Barytwasser bis zur Violettfärbung zusetzt.

Nach Lüttke (a. a. O. S. 97) soll man den wässrigen Auszug mit Salzsäure versetzen und von dieser wieder durch Dialyse befreien. Nach Stolba soll man den Farbstoff auf Leinwand übertragen, diese auswaschen und den Farbstoff wieder durch alkalisches Wasser abziehen und die Lösung mit Säure neutralisiren. Nach Reinitzer (Ztsch f. angew. Ch. 1894, 547) sollen nur gewisse Sorten des käuflichen Lackmus

für analytische Zwecke brauchbar sein[1]). Man soll diese mit Wasser ausziehen und die kochende Lösung tropfenweise mit koncentrirter Salzsäure versetzen, bis nach 7—8 Minuten dauerndem Sieden eine deutlich weinrothe Färbung erreicht ist. Dann lässt man abkühlen und setzt das gleiche Volum starken Alkohols hinzu.

Unter den Namen Azolitmin wird ein besonders reiner, in Wasser löslicher Lackmusfarbstoff in den Handel gebracht. Für Fabrikgebrauch ist er wohl zu theuer, um so mehr als er kaum empfindlicher als gute Lackmustinktur ist. Nach Böckmann kann man in der Technik, wo eine einzige Fabrik oft 100—150 kg Lackmus verbrauche, überhaupt keine Vorschriften brauchen, bei denen zu viel Farbstoff verloren geht[2]). Immerhin sei auf das Verfahren von Förster (Zsch. anal. Chem. 1889, 428) wenigstens hingewiesen.

Fig. 37.

Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen verdirbt die Lackmustinktur, jedenfalls durch die Entwicklung von anaëroben Mikroben. Man kann sie aber beliebig lange gut erhalten, wenn man Luftwechsel herstellt, dadurch dass man sie in nicht ganz gefüllten, nur durch eine lose Kappe oder durch einen Wattepfropf gegen Staub geschützten Flaschen aufbewahrt. Am bequemsten ist es, die Flasche mit einem lose aufgesetzten Korke zu verschliessen, in dem eine kleine Pipette zum Herausnehmen beliebiger Mengen der Lösung sitzt (Fig. 37).

Dieselbe Art der Aufbewahrung, doch mit gut schliessendem Korken, ist für die anderen Indikatoren sehr empfehlenswerth.

Da der Aufbewahrung von Lackmustinktur bei Luftzutritt nichts entgegensteht, so sind Zusätze von Phenol und dgl. unnöthig.

Richtig hergestellte Lackmustinktur ist, unter Voraussetzung ihrer

---

[1]) Dies ist schon an und für sich ein Uebelstand, der die von R. gerühmte grosse Empfindlichkeit dieses Indikators illusorisch macht. Selbst wenn man sich dazu verstehen wollte, seinen Bedarf an Lackmus ausschliesslich von der von ihm angeführten Wiener Materialwaarenhandlung zu beziehen, so böte dies doch nicht die mindeste Garantie dafür, dass man auch aus dieser Quelle den (bekanntlich nur in Holland fabricirten) Lackmus für alle Zeiten auf eine und dieselbe richtige Qualität rechnen könne. Das ist eben ganz anders bei Methylorange und Phenolphtaleïn, die man leicht chemisch darstellen oder kaufen kann.

[2]) Wie wir unten sehen werden, stellt sich unter allen Umständen der Lackmusfarbstoff enorm viel theurer als die anderen Indikatoren.

Neutralität, ein ausgezeichnetes Reagens sowohl für Basen, welche die violetten Farben ins Blaue umändern, als auch für starke Säuren, welche eine rein rothe (gelbrothe) Farbe geben. Wenn es sich um völlig kohlensäurefreie Flüssigkeiten handelt, so kann man sowohl freie Alkalien mittels Säuren, wie auch freie starke Säuren mittels Alkalien (Kali, Natron oder Ammoniak) mit grösster Genauigkeit titriren. Reinitzer (a. a. O.) hat gezeigt, dass die grösste Empfindlichkeit auch bei Lackmus (wie früher schon von Methylorange bekannt) erreicht wird, wenn man in der Kälte titrirt — eine allerdings grade bei diesem Indikator mit der völligen Abwesenheit von Kohlensäure schwer vereinbare Bedingung. Lunge (Z. f. angew. Ch. 1894, 733) hat gezeigt, dass die Behauptung Reinitzer's, Lackmus habe die achtfache Empfindlichkeit von Methylorange, stark übertrieben und dass im allerbesten Falle die Empfindlichkeit doppelt so gross wie bei Methylorange ist, dieser Vortheil aber bei $^1/_1$ Normalflüssigkeiten gar nicht bemerkbar ist und auch bei schwächeren Normallösungen ($^1/_5$) unter den praktisch vorhandenen Bedingungen nur ganz ausnahmsweise zur Geltung kommen kann.

Ausser den drei Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure giebt auch Oxalsäure eine ebenso scharfe Endreaktion mit Lackmus, die auch bei künstlicher Beleuchtung recht gut sichtbar ist. In allen Fällen ist es angezeigt, nicht auf violett, sondern auf deutlich blau zu titriren; der Uebergang von roth auf violett ist nicht genau, dagegen der von violett auf blau auf einen Tropfen zu bestimmen.

Ganz anders verhält sich der Lackmusfarbstoff gegenüber den schwachen Säuren. Die Kohlensäure bringt damit eine „zwiebelrothe" Nuance hervor, welche den Uebergang vom Blau des Alkalis zum Reinroth eines Ueberschusses von starker Säure ganz unscharf macht. Das direkte Titriren von alkalischen Karbonaten kann deshalb bei Lackmus überhaupt gar nicht in der Kälte stattfinden; man muss vielmehr anhaltend kochen, sowie die Flüssigkeit sich zuerst geröthet hat; wird sie dann, wie das die Regel ist, wieder blau, so muss man mehr Säure zusetzen und wieder kochen und dies fortsetzen, bis die Färbung bleibend und rein roth wird. Dies macht die Operation sehr lästig. Man muss die ganze Titrirung im Kochen vornehmen, kann aber aus verschiedenen, leicht verständlichen Gründen nicht gut die Bürette über der kochenden Flüssigkeit selbst aufhängen; man braucht lange Zeit, da man immer wieder nach jedem Zusatze von Normalsäure kochen muss und oft genug nach mehreren Minuten die blaue Farbe wiederkehrt, so dass man neue Säure zusetzen muss. Man übersehe aber nicht, dass jedes Glas an kochende alkalische Flüssigkeiten selbst Alkali abgiebt, selbst die sogenannten „Resistenzgläser" und das harte böhmische Glas; will man sicher gehen, so muss man Porzellangefässe anwenden. Endlich hat ja

Reinitzer nachgewiesen, dass in heissen Flüssigkeiten die Empfindlichkeit des Farbenumschlages bei Lackmus weit geringer als in kalten ist. Derselbe hebt hervor, dass selbst Kalk- und Barytwasser, sowie der wässrige Lackmusauszug selbst genug Kohlensäure enthalten, um bei kalter Titrirung ganz ungenaue Ergebnisse zu veranlassen.

Aus diesen Gründen wird man sich, wenn man genau arbeiten will, bei der Titrirung von Karbonaten zu einem Umwege entschliessen müssen. Man setzt gleich von Anfang an einen entschiedenen Ueberschuss der Normalsäure zu, kocht bis zum völligen Austreiben aller Kohlensäure und titrirt dann mit Normalalkali zurück. Selbst so wird man nur dann scharfe Resultate erhalten, wenn das Normalalkali kohlensäurefrei ist und wenn man die Anziehung von Luftkohlensäure beim Erkalten und Rücktitriren vermeidet. Reinitzer stellt die schwer erfüllbare Bedingung auf, dass man das Erkalten durch einen starken Wasserstrahl beschleunigen solle, was bei Porzellanschalen kaum möglich ist und bei den meisten Glassorten sehr häufig zum Springen der Gefässe führen wird. Man wird wohl in den allermeisten Fällen die Flüssigkeit noch heiss zurücktitriren, trotz einer gewissen Einbusse an Empfindlichkeit.

Da nun irgend welche Abkürzung dieser lästigen Bedingungen sofort die grössere Empfindlichkeit der Reaktion (die übrigens erst bei den in der Technik nur ganz ausnahmsweise in Anwendung kommenden ganz schwachen Normallösungen merklich ist) wegfällt, und da unter allen Umständen die Nothwendigkeit des Kochens einen grossen Zeitverlust verursacht, so ist es nicht zu verwundern, wenn für die Titration von kohlensauren Salzen der früher allgemein angewendete Lackmus in sehr weitem Grade, vielerorts ganz und gar, durch Methylorange verdrängt worden ist.

Schwefelwasserstoff ist noch schlimmer als Kohlensäure; er zerstört den Lackmusfarbstoff. Man muss also, wenn Sulfide in Frage kommen, dieselben unbedingt mit überschüssiger Säure versetzen, anhaltend kochen und mit Alkali zurücktitriren.

Borsäure, Phosphorsäure etc. geben eine unsichere Endreaktion, ebenso schweflige Säure (vgl. bei Methylorange), so dass die Salze dieser Säuren nicht mit Lackmus titrirbar sind; dagegen geben Silikate eine gute Endreaktion, da die sich ausscheidende Kieselsäure nicht auf den Lackmus einwirkt.

Die schwachen Basen (Anilin, Chinolin, manche Alkaloïde) sind ganz ohne Einfluss auf Lackmus.

Als Endergebniss können wir Folgendes hinstellen. Zur Titration von freien starken Säuren ist Lackmus sehr gut brauchbar und namentlich auch bei künstlicher Beleuchtung zu verwenden; doch muss man, wenn es auf irgend grössere Genauigkeit ankommt, mit kohlen-

säurefreien Laugen (Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser) und in der Kälte titriren. Auf das Material des Gefässes kommt es dann kaum an. Einen Vorzug vor Methylorange hat aber selbst in diesem Falle der Lackmus nur bei Anwendung von $^1/_{10}$N.-Laugen, die man in der Praxis sehr selten anwendet, und nur dann, wenn die Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf das Fernhalten von Kohlensäure bei der ganzen Operation peinlich beobachtet werden. Das ist aber eben sehr schwierig; selbst Barytwasser kann noch genügend Baryumkarbonat in Auflösung enthalten, um die Endreaktion ungenau zu machen. Praktisch besteht daher die gerühmte grössere Empfindlichkeit des Lackmus in keinem Falle bei technischen Untersuchungen.

Für Titrirung von schwefligsauren, borsauren, phosphorsauren Salzen ist Lackmus unbrauchbar.

Zum Titriren von kohlensauren Salzen ist Lackmus brauchbar, aber duchaus nicht besonders zu empfehlen. Er ist hier nur anwendbar bei Austreibung der Kohlensäure durch anhaltendes Kochen, und auch so ist eine genaue Arbeit nur bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften möglich, also vor Allem nur durch Anwendung einer richtig bereiteten Lackmustinktur, durch Uebersättigen mit Säure und Rücktitriren, durch schnelle Abkühlung und Rücktitriren in der Kälte und durch Anwendung gewisser Glassorten zu den Gefässen. Da bei Methylorange alle diese Erschwerungen fortfallen und überdies die Operation durch das Fortfallen des Kochens in ungleich kürzerer Zeit ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$) beendigt wird, so steht beim Titriren der Karbonate Lackmus dem Methylorange weit nach, und ist auch in Bezug auf die Empfindlichkeit für alle praktischen Fälle, mit Ausnahme der künstlichen Beleuchtung, nicht im Vortheile.

Schliesslich sei noch das Lackmuspapier erwähnt, das noch immer das wichtigste aller Reaktionspapiere ist. Man bereitet es mit neutraler Lackmustinktur (s. o.) und besser nicht mit Filtrirpapier, sondern feinem weissen Schreibpapier, das man unter öfterem Umwenden damit tränkt und an einem von Staub und chemischen Ausdünstungen freien Orte zum Trocknen aufhängt. Ebenso muss das fertige Reaktionspapier in einem dicht schliessenden Gefässe aufbewahrt werden, aber nicht in einer Glasflasche, da es am Lichte ziemlich schnell ausbleicht, also in gut verschlossenen Holz- oder Metallbüchsen.

Gutes Lackmuspapier muss feucht eher roth, nach dem Trocknen aber neutral (d. h. etwa fleischfarben) sein. Ein im feuchten Zustande violettes Papier wird nach dem Trocknen viel zu blau.

Ein neutrales Lackmuspapier dient sowohl für saure wie alkalische Reaktion und ist für beide empfindlich. Das mit Schreibpapier hergestellte ist dem mit Filtrirpapier hergestellten weit vorzuziehen, da beim

Aufbringen einer Lösung mittels eines Glasstabes im ersten Falle nur ein schmaler Streifen, im zweiten aber durch Ausfliessen ein grosser Fleck entsteht und daher die Reaktion sich auf ein viel weiteres Feld vertheilt.

Ausser zu qualitativen Reaktionen wird gutes Lackmuspapier auch bei Titrationen mit anderen Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes gebraucht. Hierbei ist zu bemerken, dass die durch Kohlensäure verursachte Röthung beim Trocknen des aufgestrichenen Tropfens wieder schwindet, also die Reaktion auf starke Säure oder Basis nicht stört. In Gegenwart von Alkohol ist das Lackmuspapier viel weniger empfindlich als in rein wässrigen Lösungen.

2. Methylorange.

Dieser Indikator (vgl. S. 56 und 59) ist das Natrium- oder Ammoniumsalz der Dimethylin-p-azobenzol-p-sulfosäure (seltener findet man die violette, freie Säure). Er bildet ein krystallinisches, orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, das den Farbstoff so zu sagen im chemisch reinen Zustande vorstellen sollte. Es kommen aber auch mit Dextrin verfälschte, nicht ganz klar lösliche Präparate im Handel vor, die man zurückweisen sollte.

Der Körper kam einige Zeit lang als wirklicher Farbstoff unter dem Namen Poirrier's Orange No. 3 im Handel vor, dann auch unter dem Namen Helianthin. Beide Namen sind, nachdem der vorliegende Körper gerade wegen seiner zu grossen Empfindlichkeit und entsprechender Unechtheit als zum Textil-Farbstoff unbrauchbar erkannt worden war, auf andere Farbstoffe übertragen worden, und sollten schon aus diesem Grunde nicht mehr für den Indikator gebraucht werden. Für diesen ist von Lunge, der ihn zuerst für diesen Zweck einführte (Berl. Ber. 1878, 1944; ausführlicher in Chem. Ind. 1881, 348 und in seinem Handbuche der Sodaindustrie, 1. Aufl., 1879) der Name „Methylorange" vorgeschlagen worden, der eine Hindeutung auf seine Zusammensetzung giebt und nicht das Schleppende des systematischen Namens hat.

Nächst dem Lackmus ist das Methylorange wohl der verbreitetste aller Indikatoren und vielerorts hat er die Lackmustinktur selbst ganz verdrängt. Freilich lässt er sich nicht überall statt derselben anwenden, aber mit Hinzunahme von Phenolphtaleïn für gewisse Fälle erfüllt er in der That alle Erfordernisse eines Indikators für Alkalimetrie und Acidimetrie.

Selbst die Billigkeit spricht für Methylorange gegenüber Lackmus. Von ersterem verbraucht man nach Thomson's genauen Versuchen

0,5 ccm einer Lösung von 0,15 g im Liter für dieselbe Reaktion wie 0,5 ccm einer Lackmuslösung, welche 20 g des trocknen Extraktes im Liter enthält, also bei guter Waare etwa 60 g Lackmus entspricht. Demnach ist das Aequivalent von 1 g Methylorange 400 g Lackmus. Nun kostet aber 1 kg Methylorange 16 M., 1 kg Ia Lackmus, selbst bei Bezug von 100 kg, 3 M.; geringe Lackmussorten sind nominell billiger, in Bezug auf den Farbstoffgehalt in Wirklichkeit theurer. Die 400 kg Lackmus, welche die gleichen Dienste wie das eine kg Methylorange leisten, kosten also 1200 Mark, oder 75mal so viel als die äquivalente Menge Methylorange[1])!

Man löst von dem (reinen) Methylorange 1 g in 1 l Wasser auf und verwendet zu jeder Titration nur so viel, dass bei alkalischen Lösungen eine eben merklich gelbe Färbung auftritt, wozu etwa 2 Tropfen der obigen Lösung genügen werden. Sollte durch die Verdünnung bei der Titrirung selbst die Farbe gar zu schwach werden, so setzt man noch einen Tropfen des Indikators zu. Keinesfalls darf man von diesem gleich anfangs zu viel nehmen, da bei zu starker Färbung der Uebergang unscharf wird. Deshalb wenden manche lieber eine verdünntere Lösung von Methylorange (etwa 1 : 10000) an, bei der man nicht so leicht den richtigen Zusatz überschreitet.

Eine andere, unbedingt zu beachtende Regel ist: dass man nur mit kalten Lösungen arbeite. In heissen Flüssigkeiten sind die Uebergänge nur ganz allmählich und der Endpunkt nicht mit irgend welcher Sicherheit zu erkennen. Bis 30° darf man im Nothfalle gehen, aber besser ist es, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten (vgl. Lunge und Marmier, Z. ang. Ch. 1897, 3). Auch grössere Mengen von Alkohol in der Lösung wirken störend.

Die etwas röthlichgelbe Farbe des Indikators wird durch alkalische Flüssigkeiten in ein reines Gelb verwandelt. Dies geschieht nicht nur durch freie Alkalien, sondern auch durch lösliche Karbonate, Bikarbonate, Sulfide, Silikate, Borate, arsenigsaure Salze, fettsaure Salze und überhaupt die Salze aller schwachen Säuren. Beim Zusatze einer starken Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) tritt keine Farbenänderung ein, trotz des Freiwerdens von CO_2, H_2S oder anderen schwachen Säuren, bis ganz kurz vor der Bildung des normalen Salzes der starken Säure, NaCl, Na_2SO_4 oder $NaNO_3$, abgesehen natürlich von der an der Einfallsstelle der Säure auftretenden, beim Umrühren verschwindenden Färbung. Ganz kurz vor der Neutralisation geht die ganz schwach gelbliche Farbe in eine tiefere, bräunliche Nuance über, die man früher als Endpunkt der Reaktion genommen hat. Beim Zusatz

[1]) Phenolphtaleïn kostet 30 M., Lackmoid 50 M. das kg.

noch eines Tropfens der Normalsäure tritt dann plötzlich eine entschieden rothe (nelkenrothe) Färbung ein, welche das Ende der Reaktion bedeutet.

Küster (vgl. S. 60) hat gezeigt, was man früher übersehen hatte, dass freie Kohlensäure in reinem Wasser oder Lösungen von Neutralsalzen starker Säuren schon eine Rothfärbung des Methylorange verursachen. Da nun beim Titriren von kohlensauren Salzen oder auch in den meisten anderen Fällen, wo man nicht mit absichtlichem Ausschluss aller Kohlensäure gearbeitet hat, die Flüssigkeit zuletzt mit CO_2 gesättigt sein wird, so darf man nicht bloss bis zu jener bräunlichen, früher als „Neutralfarbe" betrachteten Nuance gehen, sondern muss so lange Säure zusetzen, bis ein wirkliches Roth auftritt. Um darüber sicher zu gehen, stellt man sich, ehe man darauf eingeübt ist, eine Vergleichslösung durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in reines Wasser, das mit 2 Tropfen des Indikators gefärbt ist, her.

Bei Anwendung von $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Säure genügt unter allen Umständen ein einziger Tropfen, um den Farbenübergang mit voller Sicherheit zu erkennen, und das auch bei künstlicher Beleuchtung. Bei $^1/_5$ N.-Säure kann ebenfalls selbst ein vorher damit nicht Vertrauter nach einigen Versuchen, jedenfalls bei Vergleichung mit der wie oben hergestellten Normalfarbe, auf einen einzigen Tropfen genau arbeiten, doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei weissem künstlichen Lichte (Auerlicht). An trüben Tagen oder bei gewöhnlichem Gaslicht wird man leicht um 1—2 Tropfen unsicher sein. Bei $^1/_{10}$ N.-Säure ist die Unsicherheit natürlich noch etwas grösser, doch hat die Anwendung einer so schwachen Normalsäure selbst für wissenschaftliche Arbeiten nur selten einen Zweck und kommt für Fabriklaboratorien gar nicht in Betracht.

Es ist unleugbar, dass der Uebergang von blau auf roth bei Lackmus und noch mehr derjenige von roth auf farblos oder umgekehrt bei Phenolphtaleïn schärfer als derjenige von gelb auf schwachroth (stark roth wäre schon zu viel!) bei Methylorange ist. Aber bei $^1/_1$- oder $^1/_2$-N.-Säure sind diese Vorzüge überhaupt nicht merklich, und selbst bei $^1/_5$-N.-Säure kommt man nach einiger Uebung ebensoweit mit Methylorange als mit den anderen Indikatoren. Da nun das Methylorange den enormen Vorzug besitzt, dass man damit bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und sogar muss, dass also eine Störung durch Wirkung auf das Glas ausser Betracht fällt und die Bestimmung in einem kleinen Bruchtheile der bei den anderen Indikatoren (wegen des anhaltenden, nach jedem Säurezusatz vorzunehmenden Kochens) erforderlichen Zeit ausgeführt wird, so wird man nicht anstehen, diesen Indikator in allen dafür passenden Fällen (s. u.) den übrigen vorzuziehen.

Böckmann empfiehlt, bei der Titration mit Methylorange zur besseren Erkennung des Endpunktes empfindliches neutrales Lackmuspapier anzuwenden. Die erste deutliche, aber an der Luft sehr bald wieder verschwindende schwache Röthung des Papiers soll als Endreaktion gelten. Ich kann das nicht empfehlen; es kann im Gegentheil zu Fehlern führen, denn was heisst: „sehr bald"? Wenn man über den letzten Tropfen Säure nicht ganz sicher ist, so notire man den Stand der Bürette, setze noch einen oder zwei Tropfen Säure zu, bis der Uebergang ganz entschieden vorhanden ist, und überzeuge sich, ob bei Zusatz eines Tropfens einer entsprechenden Normalnatronlösung die frühere Farbe zurückkehrt. Ist das der Fall, so war die letzte Ablesung richtig. Braucht man aber mehr als einen Tropfen Natronlauge, so muss dieser Ueberschuss von der verbrauchten Säure abgezogen werden. Für sehr genaue Arbeit ist überhaupt diese Probe durch Rücktritirung zu empfehlen; für gewöhnliche Tagesarbeit wird sie sehr bald entbehrlich.

Die Chloride und Sulfide von Schwermetallen, wie $FeSO_4$, $FeCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, die mit Lackmus sauer reagiren, zeigen sich gegenüber Methylorange neutral.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass das Methylorange zur Titrirung von Basen, im Besonderen des Gesammtalkalis, allen übrigen Indikatoren weit vorzuziehen ist. Es ist gleich anwendbar bei ätzendem Alkali, bei alkalischen Erden, bei Ammoniak, bei den Karbonaten und Bikarbonaten (bei Calciumkarbonat u. dgl. natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure und Rücktitriren mit Natron), bei Silikaten, Boraten, arsenigsauren Salzen und vor allem auch bei Sulfiden, da der Schwefelwasserstoff durchaus nicht störend wirkt. Die Fettsäuren der Seife u. s. w. sind ebenfalls ohne Wirkung, so dass man den Alkaligehalt der Seife in deren Lösung direkt damit titriren kann.

Anilin, Tolnidin, Chinolin, die gegen Lackmus und Phenolphtaleïn indifferent sind, verhalten sich gegen Methylorange als Basen und können mit diesem Indikator titrirt werden (Lunge, Dingl. Journ. 251, 40; ferner Chem. Ind. 1893, 490).

Als Normalsäure kann man dabei zur Titrirung alkalischer Flüssigkeit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure anwenden, aber nicht Oxalsäure (s. u.).

Das Methylorange ist ferner der beste Indikator bei der Titrirung der starken Mineralsäuren: HCl, HNO_3 und H_2SO_4. Hier titrirt man natürlich so lange, bis die rothe Farbe der bräunlichen Mischfarbe Platz gemacht hat; als Normalflüssigkeit verwendet man Natron- oder Kalilauge, die man dabei gar nicht vor Anziehung von Kohlensäure zu schützen braucht, ja, wenn man will, geradezu eine Lösung von Natriumkarbonat. Natürlich kann man auch Barytlösung anwenden, doch hat

dies gar keinen Zweck. Da der Uebergang aus roth in bräunlich manchem Auge nicht ganz so deutlich wie der umgekehrte ist, so wird man sich in zweifelhaften Fällen überzeugen, ob ein Tropfen Normalsäure das Roth zurückbringt.

Thioschwefelsäure verhält sich wie oben genannte starke Mineralsäuren.

Nicht anwendbar ist Methylorange als Indikator zur Titrirung der organischen Säuren, sowohl der starken (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure), wie der schwachen (Essigsäure etc.). Hier findet der Uebergang nur allmählich und vor vollständiger Neutralisation statt.

Eigenthümlich verhalten sich einige mittelstarke Mineralsäuren. Bei der schwefligen Säure tritt der Farbenumschlag der Methylorange ein, wenn die Reaktion $SO_2 + Na\,OH = Na\,H\,SO_3$ gerade auf beendigt ist, also bei Entstehung des primären Natriumsulfits (Lunge, Dingl. pol. J. 250, 530). Demnach zeigt ein ccm $^1/_1$-Normalnatronlauge nicht ein, sondern zwei Aequivalente (d. h. eine Molekel) $SO_2 = 0{,}064$ g an. Man kann sogar umgekehrt normales Natriumsulfit mit Salzsäure nach der Gleichung: $Na_2SO_3 + HCl = Na\,H\,SO_3 + Na\,Cl$ damit titriren. Bei Phenolphtaleïn geschieht der Uebergang bei der Reaktion: $SO_2 + 2Na\,OH = Na_2SO_3 + H_2O$; hier zeigt also 1 ccm $^1/_1$-N.-Natron 0,032 g SO_2 an. Lackmus giebt zwischen beide Reaktion fallende Resultate und ist gar nicht zu brauchen.

Zu beachten ist, dass die Thiosulfate gegen Methylorange neutral sind, also $Na_2S_2O_3$ damit nicht reagirt, während Na_2SO_3, wie eben gezeigt, sich dagegen als alkalisch und erst $Na\,H\,SO_3$ als neutral verhält.

Die dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Methylorange die Neutralreaktion, wenn das erste der Wasserstoffatome gesättigt ist, und die Verbindung $Na\,H_2PO_4$ etc. gebildet ist; sie verhalten sich also hier als einbasische Säuren, während sie gegenüber Phenolphtaleïn zweibasisch sind, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von $Na_2\,H\,PO_4$ eintritt und Lackmus auch hier ganz zweifelhafte Resultate giebt. Man kann also Phosphorsäure und Arsensäure, genau wie schweflige Säure, gleich gut mit Methylorange wie mit Phenolphtaleïn titriren, muss aber bei ersterem Indikator dem Normalalkali den doppelten Sättigungswerth als bei letzterem geben.

Besonders zu beachten ist das Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber Methylorange. Dieser Farbstoff wird von freier salpetriger Säure zerstört, aber nicht plötzlich, sondern allmählich. Kleine Mengen davon, wie sie z. B. in der Kammerschwefelsäure und in sonstigen Schwefelsäuren des Handels vorkommen, wirken kaum je störend bei der Titrirung mit Methylorange. Anders ist es bei Titrirung von nitroser

Schwefelsäure und von gewöhnlicher, niedrige Stickstoffoxyde enthaltender Salpetersäure; hier verschwindet die Farbe des Indikators während der Operation. Man kann sich aber (Lunge's Taschenb. f. Sodafabrikation, 2. Aufl., S. 140) sehr gut auf zweierlei Art helfen. Entweder erneuert man den Indikator während der Titration oder setzt ihn überhaupt erst kurz vor der Neutralisation zu, oder man übersättigt mit Normalnatron, setzt erst dann den Indikator zu und titrirt mit Normalsäure zurück. Im übrigen verhält sich salpetrige Säure gegenüber Methylorange wie die starken Mineralsäuren, d. h. $NaNO_2$ reagirt damit neutral.

Die Thonerde steht ja in der Mitte zwischen Säuren und Basen. Gegenüber Methylorange verhält sich Aluminiumsulfat neutral, Thonerde selbst (im status nascendi) aber als Base. Wenn man also Natriumaluminat (für sich oder als Bestandtheil einer unreinen Soda) titrirt, so wird der Farbenumschlag bei Methylorange erst eintreten, wenn alles Natron und alle Thonerde in normale Sulfate umgewandelt sind. Jedoch reagirt das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Thonerdehydrat in der Kälte nur langsam und unvollständig und man muss deshalb etwa bei 40° titriren, wo dann der Farbenumschlag erfolgt, wenn das Al_2O_3 in $Al_2(SO_4)_3$ übergegangen ist (vgl. Lunge, Z. ang. Ch. 1890, 293 und J. Soc. Chem. Ind. 1891, 314, gegenüber Bevan und Cross, die die Neutralisation bei einem früheren Punkte behauptet hatten). Man kann demnach in Natriumaluminat durch Titriren mit Normalsäure zuerst durch Phenolphtaleïn (das gegen Thonerde indifferent ist) das Na_2O, und dann durch Methylorange die Thonerde bestimmen.

Methylorange kann zuweilen neben einem anderen Indikator, z. B. Phenolphtaleïn, gebraucht werden, um in einer und derselben Lösung verschiedene Bestandtheile zu bestimmen. Ein Beispiel dafür ist soeben beim Natriumaluminat gegeben worden. Ebenso kann man für technische Zwecke genau genug einen Gehalt an Natriumkarbonat in kaustischer Soda dadurch bestimmen, dass man erst mit Phenolphtaleïn auf farblos, dann mit Methylorange auf roth titrirt; der erstere Indikator zeigt alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3, das in $NaHCO_3$ übergeht, der zweite die andere Hälfte des Karbonats (vgl. Lunge, Z. ang. Ch. 1897, 41 u. oben S. 60). Filsinger und Elsner bestimmen in Seifenlösungen zuerst das mit Fettsäuren verbundene Natron mit Methylorange in Normalsäure, dann in derselben Lösung, die jetzt gerade neutral ist, nach Zusatz von Kaliumchromat das Chlornatrium durch Silbernitrat.

Ein Gemisch von Methylorange und Phenolphtaleïnlösung wird durch saure, sowie basische Körper roth gefärbt, behält aber in völlig neutralen Lösungen seine hellgelbe Färbung (Gawalowski, Ztschr. anal. Ch. 1883, 397).

Die von B. Fischer und Philipp (Arch. Pharm. 23, 434) an Stelle des Methylorange empfohlene alkohollösliche Muttersubstanz desselben, das Dimethylamidoazobenzol, bietet nach Lunge (Ber. 18, 3290) und Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 196) nicht nur keinen Vortheil vor dem wasserlöslichen Methylorange, sondern ist sogar weniger empfindlich, wie eine neue Untersuchung von Lunge und Marmier (Zsch. f. angew. Chem. 1897, 3) entschieden bestätigt hat. Dasselbe gilt von dem äthylirten Produkte („Aethylorange"), das von manchen dem Methylorange vorgezogen wird, aber eher weniger empfindlich als dieses ist.

3. Phenolphtaleïn.

Dieser Körper, $C_{20}H_{14}O_3$, nach rationeller Formel:

$$C_6H_4 \begin{< C(C_6H_4 . OH)_2 \\ CO \end> O,$$

welcher leicht völlig rein im Handel zu haben ist, wurde von Luck (Z. anal. Ch. 16, 322) als Indikator eingeführt. Er stellt ein krystallinisches, weisses Pulver vor, vom Schmelzpunkt 150°, kaum löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol. Er wird angewendet in einer Lösung in 100 Th. 90—95 proc. Alkohol, von der man für jede Titrirung etwa 2 Tropfen braucht. Ein Ueberschuss ist hier nicht, wie bei Methylorange, von Schaden.

Die farblose Lösung von Phenolphtaleïn wird durch die kleinste Spur eines fixen Alkalis schön roth, und dieser Uebergang macht es zu einem der empfindlichsten Indikatoren, dessen Gebrauch leider grade dadurch eine grosse Einschränkung erfährt, dass er zu empfindlich auch gegen die schwächsten Säuren, namentlich Kohlensäure, ist, welche die rothe alkalische Lösung ebenso wie die starken Säuren entfärben.

Ganz unanwendbar ist Phenolphtaleïn für Titration von Ammoniak oder überhaupt in Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ebenso bei Gegenwart irgend grösserer Mengen von Alkohol.

Das eigentliche Gebiet des Phenolphtaleïns ist, abgesehen von der qualitativen Reaktion auf Alkalien und alkalische Erden, die Titration schwächerer Säuren, von der Oxalsäure bis herab zur Essigsäure. Hier ist Methylorange ganz unbrauchbar und Lackmus nicht so empfindlich. Jedoch muss die zur Titration angewendete Natronlauge frei von Kohlensäure sein, da sonst diese die Reaktion ganz ungenau macht (Ammoniak ist natürlich ganz ausgeschlossen, s. o.). Man kann auch nicht, um dies zu vermeiden, in der Hitze titriren; bei Essigsäure schon darum nicht, weil sich dann ein Theil derselben verflüchtigen würde, bei Citronensäure etc. entsteht nach Thomson in der Hitze ein gegen Phenolphtaleïn alkalisches Normalsalz, so dass man unscharfe Resultate

erhalten würde. Man wird aber auch mit etwas kohlensäurehaltigem Natron eine gute Titrirung der fixen organischen Säuren machen können, wenn man heiss arbeitet, nach erfolgter annähernder Neutralisation erkalten lässt und dann erst austitrirt.

Bei Phosphaten und Arseniaten ist der Neutralisationspunkt erreicht, wenn die Verbindungen Na_2HPO_4 und Na_2HAsO_4 gebildet sind; bei Sulfiten ist das Normalsalz, Na_2SO_3, gegen Phenolphtaleïn neutral.

Eine geröthete Phenolphtaleïnlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Borsäure, arsenige Säure, doppelt-chromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass man auch starke Mineralsäuren mit Phenolphtaleïn titriren kann, aber da auch hier natürlich die schwer erfüllbare Forderung der völligen Ausschliessung von Kohlensäure aus der Normallauge und sogar aus der Luft während der Titrirung, oder aber Titrirung bei anhaltendem Kochen gestellt werden muss, so steht dieser Indikator schon für diesen Zweck erheblich hinter dem Methylorange zurück.

Wo es sich darum handelt, ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden zu bestimmen, ist Phenolphtaleïn unbedingt der schönste und empfindlichste Indikator, wenn NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ für sich allein, ohne Karbonat, in Lösung vorhanden sind, was freilich bei den Alkalien kaum je in der Praxis auftreten wird. Bei Gegenwart von Karbonaten der Alkalien muss in der unten anzugebenden Weise auf die Bildung von Bikarbonaten Rücksicht genommen werden. Bei den alkalischen Erden, deren Karbonate in Wasser fast unlöslich sind, verhält es sich anders. Hier gelingt es, nach Cl. Winkler (bestätigt durch Küster und durch Lunge a. a. O.) bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure durch Entfärbung des Phenolphtaleïns den Punkt zu treffen, wo grade aller Aetzkalk oder Aetzbaryt gesättigt sind; die kleine Menge CO_2, welche durch den nächsten Tropfen Normalsäure aus dem kohlensauren Salze frei wird, entfärbt das Phenolphtaleïn und zeigt das Ende der Reaktion an. Man kann dies auch für die Bestimmung von kohlensauren neben kaustischen Alkalien benutzen, indem man der betreffenden Lösung einen Ueberschuss von Chlorbaryum zusetzt und dadurch alle Kohlensäure an Baryt bindet. Dies ist sogar die genaueste Methode für diesen Zweck, doch muss man die Salzsäure in das Gemisch langsam eintropfen und fortwährend gut umrühren oder schütteln.

Für Titration kohlensaurer Alkalien muss man zwischen der Arbeit in der Hitze und in der Kälte unterscheiden. In der Hitze, d. h. bei Austreibung der Kohlensäure, wirkt Phenolphtaleïn ganz wie Lackmus.

Man kann also selbstverständlich kohlensaure Alkalien damit bestimmen, aber das Kochen muss dabei noch länger als bei Lackmus dauern. Freilich ist der Farbenumschlag viel schöner als bei Methylorange, und der Theorie nach ist auch die Empfindlichkeit grösser; aber die Nothwendigkeit des langen Kochens macht bei Anwendung von Glasgefässen durch deren unvermeidlichen Angriff den Vortheil in Bezug auf Empfindlichkeit ganz illusorisch. Es hat also keinen Zweck, Phenolphtaleïn in diesem Falle zu verwenden.

In der Kälte verhält sich das Phenolphtaleïn gegen kohlensaure Alkalien folgendermaassen. So lange die durch die Reaktion: $Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$ entstehende Kohlensäure noch genügend Soda vorfindet, um damit Bikarbonat zu bilden, aber immer noch etwas Soda im Ueberschuss vorhanden ist, bleibt die rothe Farbe bestehen. Wenn aber alles in $NaHCO_3$ übergegangen ist, und nun noch freie Kohlensäure auftritt, so verschwindet die Farbe, da freie CO_2 eben diese Farbe zerstört. Früher glaubte man dies (nach Warder, Amer. Chem. J. 3, No. 1) direkt zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Karbonaten benutzen zu können, wobei jedes Aequivalent der Normalsäure natürlich zwei Aequivalente Alkali anzeigt ($Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$), und man verwendet diese Reaktion namentlich zur Bestimmung von Natriumkarbonat neben Aetznatron in der Art, dass man zunächst mit Phenolphtaleïn auf farblos titrirt, wobei alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3 gesättigt werden und dann entweder kochend weitertitrirt, oder bequemer (vgl. S. 72) Methylorange zusetzt und kalt austitrirt. Das Resultat der zweiten Titration, mit 2 multiplicirt, giebt das ursprünglich vorhandene Na_2CO_3; das NaOH folgt aus der Differenz zwischen der ersten und zweiten Titrirung.

Diese Bestimmung ist, wie Küster gezeigt hat, nicht ganz genau, wofür er eine Erklärung durch die elektrolytische Dissociationstheorie giebt (vgl. S. 61). Lunge (Z. f. angew. Ch. 1897, 41) weist nach, dass die Methode für Bestimmung von sehr wenig Karbonat neben viel NaOH, z. B. in kaustischer Soda, genügend genau ist (vgl. oben S. 72), aber nicht bei viel Karbonat mit wenig NaOH.

Die Bestimmung von Natriumkarbonat neben Natriumbikarbonat mit Hülfe von Phenolphtaleïn erfolgt auf dieselbe Weise. Man titrirt zunächst bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Karbonates in Bikarbonat verwandelt ist. Aldann titrirt man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nöthigen Kubikcentimeter Säure, mit 2 multiplicirt, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Kubikcentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Kubikcentimeter, geben als Differenz die dem

doppeltkohlensauren Salze entsprechenden Kubikcentimeter (vgl. auch Kippenberger, Z. ang. Ch. 1894, 495).

Schwefelkalium oder Schwefelnatrium lässt sich unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Säure titriren. Die rothe Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in Na HS verwandelt hat:

$$Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH.$$

Anilin, Toluidin, Chinolin und die meisten Alkaloide wirken auf Phenolphtaleïn nicht und ihre Salze können daher mit Normalnatron wie freie Säuren titrirt werden.

Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 185) fasst viele der oben angegebenen Thatsachen in folgender Tabelle zusammen, in der die Ziffern die Zahl der Wasserstoffatome angeben, die im Molekel der Säure durch Natrium ersetzt wird, wenn Neutralität eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indikator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basicität der Säuren mit den verschiedenen Indikatoren beim Titriren mit Natronlauge.

Säuren	Methylorange	Phenolphtaleïn		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4 . . .	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3 . . .	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$.	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3. . . .	0	1 (verdünnt)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3 . .	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4 . . .	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4. . . .	1	2	—	—	—
Arsenige Säure $HAsO_2$ . .	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2 . .	Indikator zersetzt	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4. . . .	0	—	—	0	0
Borsäure H_3BO_3.	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4. . . .	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2C_2O_4$	--	2	2	2	2
Essigsäure $HC_2H_3O_2$ . . .	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $HC_4H_7O_2$. . .	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2C_4H_4O_4$.	--	2	—	2 „	—
Milchsäure $HC_3H_5O_3$ . . .	--	1	—	1	—
Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$. . .	--	2	—	2	—
Citronensäure $H_3C_6H_5O_7$. .	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenophlaleïns, das bekanntlich bei Ammon keinen scharfen Endpunkt giebt.

Andere Indikatoren.

Die Zahl derselben ist ausserordentlich gross, aber sie sind eigentlich sämmtlich überflüssig und die von ihren Erfindern gerühmten Vorzüge sind theils ganz illusorisch, theils werden sie durch Nachtheile aufgewogen. Es sei daher auf die Seite 61 angeführten Werke verwiesen und hier nur wenige Worte über einige der wichtigeren derselben gesagt.

Lackmoid, ein von Traub und Hock (Berl. Ber. 1894, 2615), ferner von Förster (Z. ang. Ch. 1890, 163) dargestellter und als Indikator empfohlener Körper, wird in Alkohollösung gebraucht. Es hat weit mehr Analogie mit Methylorange als mit Lackmus, dem es nur darin ähnelt, dass es von Säuren roth gefärbt und durch Alkalien wieder gebläut wird. Es ist bedeutend empfindlicher als Lackmus, namentlich auch in der Anwendung als Reaktionspapier. Es ist nicht geeignet zur Titration von Karbonaten, Sulfiten und Sulfiden, aber zu der von Boraten und Silikaten. Neutrale Chromate reagiren damit stark alkalisch, die sauren Chromate neutral, was gestattet, eine Beimischung von neutralem Chromat zu saurem durch Lackmoidpapier zu entdecken (Lackmuspapier ist hierzu nicht brauchbar). Zur Titration organischer Säuren ist es nicht brauchbar.

Blaues Lackmoidpapier zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung eine reinblaue Farbe, während Lackmuspapier dann violett erscheint; es ist kaum empfindlicher als dieses. Rothes Lackmoidpapier (das man vor Luft geschützt aufbewahren muss) ist empfindlicher als rothes Lackmuspapier und hält den Farbstoff besser fest.

Verschiedene Azofarbstoffe sind dem Methylorange analog, aber stehen ihm sämmtlich nach. Von Dimethylamidoazobenzol und von Aethylorange ist bereits die Rede gewesen (S. 73). Tropäolin OO wurde (schon vor Einführung des Methylorange) von v. Miller empfohlen (B. B. 11, 460) und findet sich noch jetzt als Indikator im Handel. Es färbt sich, ebenso wie Methylorange, durch stärkere Säuren roth und wird von Kohlensäure nicht verändert; es steht aber dem Methylorange an Empfindlichkeit so weit nach, dass es für irgend genaueres Arbeiten als ganz unbrauchbar bezeichnet werden muss. Es ist daher zu bedauern, dass es (hoffentlich jetzt nicht mehr so oft wie früher) häufig mit Methylorange verwechselt worden ist und sogar nicht selten von den Verkäufern statt desselben geliefert worden ist.

Tropäolin 000 wird durch Alkalien geröthet; Kohlensäure stört die Reaktion.

Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, durch Alkalien wird die rothe Farbe wieder hergestellt. Freie Kohlensäure färbt es blauviolett, saure Salze wirken nicht ein, so dass man damit z. B. freie Säure im Aluminiumsulfat nachweisen sollte. Dieser Indikator wurde anfangs sehr gerühmt und viel angewendet. Bald aber erkannte man, dass er für die Mehrzahl der Fälle unanwendbar und sehr wenig empfindlich sei. Nach Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 175) ist Kongoroth ein Indikator von nur zweifelhaftem Werthe, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangele, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indikatoren. Ebenso ist man davon zurückgekommen, das Kongoroth-Reaktionspapier dem Lackmuspapier gleichzustellen oder es ihm gar vorzuziehen.

Kurkuma hat nur Bedeutung in der Anwendung als Reaktionspapier. Das gelbe Papier wird durch Alkalien rothbraun, aber seine Empfindlichkeit steht derjenigen des Lackmuspapiers bedeutend nach. Es hat im Wesentlichen nur Bedeutung für die Titration von dunkelgefärbten Lösungen organischer Säuren, bei denen die anderen Indikatoren versagen.

Poirrier's Blau C_4B (Engel und Ville, C. r. **100**, 1073; Engel, Z. anal. Ch. 1888, 30) würde eine grosse Lücke ausfüllen, wenn es allgemeiner brauchbar wäre. Dieser Farbstoff wird schon durch die allerschwächsten Säuren verändert, gegen die alle anderen Indikatoren unempfindlich sind. Borax, welches gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, reagirt gegen Poirrier's Blau sauer und hört die saure Reaktion erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagiren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral sind, gegen den neuen Indikator sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbenumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure. Man wollte diesen Indikator namentlich zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien verwenden. Da dies aber nur in ganz koncentrirten Lösungen mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann, so ist der Indikator kaum praktisch brauchbar.

Nicht selten zeigen, wie aus Obigem ersichtlich, verschiedene Indikatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaktion an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen

Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus und Kurkuma schwach alkalisch und gegen Poirrier's Blau letztgenannte Substanz sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagiren, sind gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Poirrier's Blau sauer. Ebenso reagirt Borax, welcher gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirrier's Blau. Borsäure, die auf Kurkumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rothe Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so dass man die Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titriren kann. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphtaleïn meist sauer reagirt, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale resp. amphotere Reaktion und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphtaleïn entschieden sauer u. s. w.

Normallösungen.

Für technisch-chemische Untersuchungen wird eine grosse Anzahl von Normallösungen gebraucht, von denen die nur für specielle Zwecke gebrauchten natürlich in dem Abschnitte beschrieben werden, wo ihre Anwendung vorkommt. An dieser Stelle behandeln wir nur diejenigen Normallösungen, welche allgemeinere Verwendung haben und in vielen Zweigen der Technik gleichzeitig gebraucht werden.

Allgemeines.

Die Normallösungen werden entweder nach Aequivalenten oder auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanz gestellt oder (wenn sie nicht leicht unverändert aufzubewahren sind) nur ungefähr eingestellt und für jede Versuchsreihe von Neuem titrirt.

Am häufigsten kommt die erstgenannte Art in Anwendung. Man versteht dann unter „Normallösung", im engeren Sinne auch „$^1/_1$ Normallösung", eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandtheiles in Gramm anzeigt[1]). Dass dann eine $^1/_2$ normale, $^1/_5$ normale, $^1/_{10}$ normale Lösung (oft abgekürzt in $^1/_2$ N., $^1/_5$ N., $^1/_{10}$ N.) entsprechend geringere Mengen anzeigen, versteht sich von selbst.

---

[1]) Der Vorschlag von Clemens Winkler (1883), nicht die einfache Valenz, sondern das Molekel des Wasserstoffs, also H_2, als „normal" zu bezeichnen, ist nicht durchgedrungen und ist von ihm selbst aufgegeben worden.

Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältniss des Grammäquivalentes auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine $^1/_1$ N.-Salzsäure 36,5 g HCl im Liter; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure, da H_2SO_4 zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, $\frac{98}{2} = 49$ g H_2SO_4, eine $^1/_5$ N.-Schwefelsäure $\frac{98}{2 \times 5} = 9{,}8$ g H_2SO_4 u. s. w. Aber dies ist eigentlich nur ein Zufall. Es kommt nicht darauf an, was die Normallösung enthält, sondern was sie anzeigt. Eine $^1/_1$ Normalsalzsäure soll im Liter je ein Grammäquivalent einer Base anzeigen, also z. B. 31 g NaOH oder $\frac{171}{2} = 85{,}5$ g $Ba(OH)_2$, und dies wird allerdings der Fall sein, wenn sie ein Grammäquivalent HCl = 36,5 im Liter enthält. Aber eine $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung ist nicht eine solche, welche $^1/_{10}$ Aequivalent $KMnO_4 = \frac{158}{10} = 15{,}8$ g im Liter enthält, sondern eine solche, welche $^1/_{10}$ Aequivalent (Valenz) Sauerstoff $= \frac{16}{2 \times 10}$ = 0,8 g O per Liter abgiebt. Da nun nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

2 Molekel $KMnO_4$ liefern müssen: $5 \times 16 = 80$ O, so brauchen wir für eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung: $\frac{2 \times 158}{100} = 3{,}16$ g reines Kaliumpermanganat, also nur ein Fünftel des obigen Betrages von 15,8 g.

Die Normallösungen, welche nach Aequivalenten gestellt sind, haben den Vortheil, dass man sie ohne weitere Rechnung auf alle Fälle anwenden kann, für die man sie überhaupt brauchen kann. Eine $^1/_1$ N.-Natronlauge wird also, wie man jederzeit aus dem Kopfe rechnen kann, pro ccm 0,0365 g HCl oder 0,049 g H_2SO_4 oder 0,063 HNO_3 oder 0,060 $C_2H_4O_2$ anzeigen; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure oder $^1/_1$ N.-Salzsäure giebt uns pro ccm 0,031 Na_2O oder 0,040 NaOH oder 0,053 Na_2CO_3 oder 0,056 KOH oder 0,069 K_2CO_3 u. s. w. Eine $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung zeigt 0,0056 Fe oder 0,0063 $C_2H_2O_4 . 2\,H_2O$ an. Es ist daher weitaus das Gebräuchlichste, solche für mehrfache Zwecke anwendbare Normallösungen nach dem Aequivalentverhältnisse darzustellen.

Aber schon bei Lösungen dieser Art empfiehlt sich in besonderen Fällen ein anderer Modus. Gesetzt, ein Techniker habe bei der Titrirung ein ausschliessliches Interesse daran zu vergleichen, ob eine gewisse ihm gelieferte (oder von ihm zu liefernde) Waare einem bestimmten Gehalte entspricht, dann wird es für ihn viel bequemer, weil zeitersparend sein, wenn er die Titrirflüssigkeit so stellt, dass sie eine einfache Gewichtsmenge der vorliegenden Substanz, sei es 1 oder 5 oder 10 g per Liter u. s. w. anzeigt.

Dieser Modus der Titerstellung ist vor Allem da angebracht und ganz allgemein zu empfehlen, wo eine Lösung immer oder doch fast ausschliesslich nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dient, z. B. Silberlösung für Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium, sei es in Produkten der Soda- oder der Salinenindustrie, im Chilisalpeter, im Trink- oder Kesselspeisewasser, im Sulfat u. s. w. oder umgekehrt Chlornatriumlösung zur Bestimmung des Silbers. Es hat dann gar keinen Zweck, die Lösungen auf Aequivalente zu stellen, also etwa eine $^1/_{10}$ N-Silberlösung, die pro ccm 0,0585 g NaCl anzeigt, was beim Titriren jedesmal eine nicht gut im Kopfe auszuführende Rechnung verursacht; viel besser bereitet man z. B. durch Auflösen von 2,906 g reinem Silbernitrat eine Lösung, welche pro ccm 0,001 g NaCl anzeigt.

Ein dritter Modus ist der, dass man den Titer überhaupt nicht nach chemischen Formeln, sondern nach empirischen Proben stellt. Um z. B. Gerbstoff nach der Löwenthal'schen Methode durch Chamäleon zu bestimmen, würde es ganz nutzlos sein, eine auf die chemische Formel des reinen Tannins gestützte, den zur Oxydation desselben erforderlichen Sauerstoff repräsentirende Menge von Kaliumpermanganat abzuwägen. Das würde gar keinen Werth haben, da der Chamäleonverbrauch hier nicht wie bei anorganischen oder einfachen organischen Substanzen (Oxalsäure) direkt aus der Formel abzuleiten und unter allen Umständen derselbe ist, vielmehr kommt es auf die Art der Ausführung, die Temperatur, die Schnelligkeit des Zusatzes u. s. w. an, und muss man daher den Titer des zunächst in willkürlicher einfacher Menge abgewogenen Chamäleons mit einem wirklichen Tannin, Hautpulver u. dgl. empirisch feststellen.

Normalsäuren.

Von diesen braucht man eigentlich nur die Salzsäure und für gewisse Zwecke (aber nicht der Alkalimetrie) die Oxalsäure zu verwenden. Die früher allgemein angewendete Normalschwefelsäure ist vollkommen überflüssig und ist namentlich in Folge der Empfehlung in Lunge's Taschenbuch für die Soda-Industrie sehr allgemein durch Salzsäure verdrängt worden, die den dreifachen Vorzug besitzt, dass sie für mehr Fälle (nämlich auch für Titration von Erdalkalien etc.) anwendbar ist, dass man die Kontrole ihres (zunächst auf reines Natriumkarbonat zu stellenden) Titers durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat viel genauer als diejenige der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vornehmen kann, und dass sie in der Kälte eine erheblich stärkere Avidität als Schwefelsäure hat; auch bewirkt ihr Charakter als einbasische Säure das Fortfallen mancher durch Hydrolyse bei sauren Sulfaten vorkommenden Störungen.

Es giebt in der That keinen einzigen Vorzug, den die Schwefelsäure als Normalsäure aufweisen könnte; sie ist deshalb vollkommen entbehrlich und wird hier um so weniger berücksichtigt werden, als ihre Bereitung genau wie diejenige der Normalsalzsäure stattfindet.

Normalsalpetersäure ist ebenfalls fast ganz entbehrlich. Sie kann überall durch Salzsäure ersetzt werden, mit einziger Ausnahme des Falles, wo man in einer alkalischen Lösung (z. B. Rohsodalauge) das Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator bestimmen will und zu diesem Zwecke genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als nach der früheren Titrirung mit Salzsäure zur Neutralisirung des Alkalis erforderlich ist. Dazu braucht man aber gar keine titrirte Salpetersäure, wenn man als Indikator für die Neutralisation Methylorange anwendet, auch kann man den Säureüberschuss ohne Gefahr für die Silbertitration mit Soda oder Natriumbikarbonat in geringem Ueberschuss abstumpfen.

Normaloxalsäure ist zwar von F. Mohr als „Grundlage der Alkalimetrie" aufgestellt worden, hat aber so viele Schattenseiten, dass sie wohl in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet wird, ausser allenfalls zur Urprüfung der Titerflüssigkeiten, worin sie aber auch dem Natriumkarbonat weit nachsteht. Ihre berechtigte Verwendung findet sie namentlich zur Titerstellung von Chamäleonlösung (wofür sie ebenfalls nicht das allerbeste Mittel ist) und zur Bestimmung der „Basis" im Weldon-Schlamme, also einer heut nur sehr wenige ausserenglische Fabriken interessirenden Operation.

Als Grundlagen (Ursubstanzen) für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind verschiedene Substanzen angewendet worden, von denen hier erwähnt sein mögen: Natriumkarbonat, Oxalsäure, Kaliumtetroxalat, Kaliumtartrat.

Allen übrigen sowohl an Verbreitung wie an wirklichem Werth weit vorausstehend ist das Natriumkarbonat, das sich mit grösster Leichtigkeit vollkommen rein und wasserfrei darstellen und abwägen, und mit grösster Genauigkeit mittels Salzsäure und Methylorange (bei gehörigen, allerdings recht umständlichen Vorsichtsmaassregeln, auch mit Lackmus oder Phenolphtaleïn, vgl. S. 64 u. 74) titriren lässt. Man findet im Handel allerdings nicht gerade sehr häufig eine „chemisch-reine Soda", welche absolut frei von jeder Spur von Chlorid ist, aber man kann sich solche aus reinem Natriumbikarbonat leicht herstellen (das man allenfalls noch durch Auswaschen mit kleinen Mengen destillirten Wassers völlig von Chlorid und Sulfat befreit, vgl. u.), was umsomehr anzurathen ist, als man dabei zugleich die Forderung verwirklichen kann, eine sowohl von Natriumoxyd wie von Wasser vollkommen freie Substanz darzustellen.

Will man reine Soda des Handels verwenden, so muss man sich unbedingt überzeugen, dass sie sich völlig klar in Wasser löst, nach Neutralisirung mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat und nach Uebersättigung mit Salzsäure keine Reaktion auf Sulfate zeigt. Man löse dabei keine zu geringe Menge, etwa 2—3 g auf, versäume aber natürlich nicht, die Lösung so weit zu verdünnen, dass keine Ausscheidung von Chlorbaryum eintreten kann. Eine ganz schwache Opalescenz mit Silbernitrat wird fast immer beobachtet werden, aber der einigermaassen geübte Chemiker kann schon beurtheilen, ob eine quantitativ überhaupt bestimmbare Menge von Chlorid vorhanden ist. Gesetzt, die Soda habe sich als rein erwiesen, so muss sie in wasserfreien Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zwecke kann man sie in einem Platintiegel unter öfterem Umrühren 20 Minuten lang in der Art erhitzen, dass nur der Boden des Tiegels glühend wird. Sie darf dabei nicht zusammensintern, weil in diesem Falle schon ein wenig Natriumoxyd entstehen kann. Die geglühte Substanz wird noch warm in ein gut verschliessbares Wägegläschen geschüttet und mit diesem im Exsikkator aufbewahrt; oder aber man lässt den Platintiegel im Exsikkator erkalten und wägt aus ihm die für die Titerstellung bestimmten (3—5) Proben gleich direkt hintereinander in ebensoviele Bechergläser aus, wobei der Tiegel auf der Wage immer bedeckt sein muss.

Wenn man mit Natriumbikarbonat beginnt, so muss man dasselbe natürlich ebenfalls wie oben auf Freisein von unlöslichen Substanzen, von Chlorid und Sulfat prüfen. Sollte es die beiden letzteren noch enthalten, so lässt es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit davon durch Auswaschen befreien; man kann es aber leicht gleich rein genug kaufen. Man kann es nun, ganz wie die Soda, im Platintiegel durch Erhitzen von dem zweiten Aequivalent Kohlensäure und dem Wasser befreien, aber es ist weit sicherer, die Erhitzung bei mässiger, geregelter Temperatur vorzunehmen. Lunge (Zsch. f. angew. Ch. 1897, 522) hat gezeigt, dass das Bikarbonat schon durch wenige Minuten dauernde Erhitzung auf 260—270° vollkommen in Na_2CO_3 übergeführt wird. Wenn man das Muster im Sandbade oder Luftbade $^1/_2$ oder 1 Stunde nicht über 300° erhitzt, so wird man sicher sein, weder Bikarbonat, noch Wasser, noch Natriumoxyd darin zu haben.

Obwohl man mit Leichtigkeit im Handel genügend reines Bikarbonat erhalten kann, so muss der Techniker doch manchmal aus äusseren Gründen mit einer unreinen, selbst Unlösliches enthaltenden Waare vorlieb nehmen und muss sie dann selbst reinigen, um zu einer reinen Ursubstanz für Titerstellung zu gelangen. Reinitzer (Zsch. angew. Ch. 1894, 551) verfährt dazu wie folgt: Man erwärmt ca. 250 ccm destillirtes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Geräteglas;

gewöhnliches Glas verursacht manchmal Verunreinigung) auf 80° und trägt unter Umrühren kleine Mengen Bikarbonat bis zur Sättigung ein, wobei ein Theil der Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Wenn sich auch beim Umrühren nichts mehr auflöst, filtrirt man durch ein Faltenfilter, am besten im Warmwassertrichter, in einen Kolben und kühlt auf 10—15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkrystallinischen Salzes ab, ein Gemenge von Bikarbonat und „Trona“ ($^4/_3$ Karbonat, vgl. Zsch. angew. Ch. 1893, S. 3, 446, 573), das sich ohne Anwendung eines Papierfilters, und daher ohne Verunreinigung durch Papierfasern, durch einen Trichter, dessen Hals mit einem Platinkonus[1]) verschlossen ist, von der Mutterlauge trennen lässt. Man saugt diese ab, wäscht einigemale mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die jedesmal wieder vollständig abgesaugt werden, überträgt das Salz in eine Platinschale, die man bis zu einer bei Tageshitze kaum sichtbaren Rothglut erhitzt[2]); nach dem Erkalten wird es zerrieben und wieder getrocknet.

Sörensen (Z. anal. Chem. **36**, 639) will, höchst überflüssigerweise, das Natriumkarbonat aus abgewogenem, reinem, normalem Natriumoxalat durch Glühen desselben herstellen. Dieses Salz soll nach ihm wasserfrei, nicht hygroskopisch sein und sich bei 125—150° trocknen lassen. Der von ihm angeführte Uebelstand beim Glühen von Natriumkarbonat, dass dabei etwas Natriumoxyd entstehen könne (der, wenn man verfährt, wie oben beschrieben, bei Bikarbonat garnicht existirt), würde aber doch beim Glühen des Oxalats zur Umwandlung in Karbonat erst recht auftreten können!

Jedenfalls müssen für die Herstellung bezw. Kontrole einer Normalsäure die entsprechenden Mengen von Soda jedesmal einzeln abgewogen werden; man darf nicht, wie es manchmal vorgeschrieben und selbst in Hochschul-Laboratorien geübt wird, etwa eine Normal-Sodalösung, sagen wir von 53 g im Liter, herstellen und von dieser für die einzelnen Versuche bestimmte Mengen herauspipettiren. Dadurch belastet man sich mit den auch bei kalibrirten Messgefässen noch immer vorhandenen Ungenauigkeiten der Abmessung, des Ablaufens u. s. w., Ungenauigkeiten, die vielmal grösser sind als die Fehler beim Abwägen, und die bei einer so wichtigen Operation, wie es die Zubereituug einer für längere Zeit dauernden Normallösung ist, unbedingt vermieden werden müssen.

[1]) Oder einfach durch einen lose eingesetzten Glasstopfen. G. L.

[2]) Wenn man nach dieser Vorschrift arbeitet, wäre man, vor allem bei den hier in Frage kommenden grösseren Mengen, keineswegs sicher, nicht einzelne Stellen zu überhitzen und Spuren von Natriumoxyd zu erzeugen. Man wird weit besser das Salz nur scharf trocknen, zerreiben und mischen und dann die für Titerstellung bestimmten kleinen Mengen im Luftbade auf höchstens 300° erhitzen; vgl. oben. G. L.

Zur Herstellung einer $^1/_1$ N.-Salzsäure verfährt man wie folgt.

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spec. Gewicht, so dass man eine Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,5 g H Cl pro Liter) enthält Diese füllt man in eine Bürette und titrirt damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w, wozu man x ccm Säure braucht.

Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müsste $x = \frac{w}{0{,}053}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermuthlich wird man weniger Säure brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Kubikcentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0{,}053}$ und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die interimistische Säure verdünnen muss, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000\,x}{y}$. u ist dann die Zahl der Kubikcentimeter der intermistischen Säure, welche man in den Mischcylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 100 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorräthig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die interimistische Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muss nun aber jedenfalls durch Titriren neuer Proben von geglühter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Sehr wünschbar ist noch eine weitere Kontrole durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittels Silbernitrat. 10 ccm der Säure (= 0,365 HCl) sollen 1,435 g Ag Cl ergeben.

Bei der Abwägung der Soda ist Folgendes zu beachten. Um den Einfluss der Ablesungsfehler der Bürette möglichst zu verringern, soll man einerseits möglichst nahe an die volle Fassung der Bürette herangehen, andererseits aber nicht mehr als eine Bürettenfüllung verbrauchen. Wird z. B. für die Titration nur 20 ccm Säure verbraucht, so ist der Einfluss der Ablesungsfehler doppelt so gross wie bei 40 ccm. Kommt man aber über 50 ccm hinaus, muss man also die Bürette nachfüllen, so hat man vier, statt zwei Ablesungen; daher ist die Genauigkeit bei 60 ccm geringer als bei 40 ccm. Die ganze Bürettenfüllung von 50 ccm entspricht bei $^1/_1$ N.-Säure einem Gewichte von 2,650 g Soda. Man wird also jedenfalls über 2 g, aber nicht über 2,5 g Soda für jeden Einzelversuch abwägen.

Bei Zuhülfenahme eines Kugelschwimmers (Fig. 29, S. 48) kann man bei in $^1/_{10}$ ccm getheilten Büretten noch 0,01 ccm ablesen; allermindestens auf 0,02 ccm. Ohne Schwimmer wird man kaum mit grösserer Sicherheit als $\pm$ 0,02 ccm ablesen können.

Man gewinnt, wie gezeigt, nichts, wenn man die Sodamenge so gross nimmt, dass man mehr als eine Bürettenfüllung von 50 ccm verbraucht, weil dann die Ablesungsfehler sich verdoppeln. Noch weniger aber ist es anzurathen, in diesem Falle eine gewöhnliche Bürette von 100 ccm Inhalt anzuwenden, denn solche lassen sich nicht genauer als höchstens auf $^1/_5$ ccm eintheilen, und dabei ist der Ablesungsfehler doppelt so gross wie bei den in $^1/_{10}$ ccm getheilten 50 ccm-Büretten. Doch könnte man, wenn sehr viele Analysen der Art auszuführen sind, „Kugelbüretten" nach Art der Lunge'schen Kugelnitrometer (siehe den Abschnitt: „Gasvolumeter") anwenden, bei denen der obere Theil kugelförmig oder cylindrisch erweitert ist und die genaue Theilung erst etwa bei 60 oder 70 ccm anfängt. Auf ähnlichem Principe beruhen die Messapparate von Bleier (S. 52).

Um sicher zu wissen, was die Resultate der Versuche bedeuten, berechne man aus jedem Einzelversuch einen Koefficienten für die Normalsäure, indem man die für die abgewogene Soda der Theorie nach erforderliche Säuremenge berechnet und diese in die wirklich verbrauchten ccm dividirt; der Quotient giebt die Zahl, mit der man die Resultate der Titrirung multipliciren muss, um die vorhandene Menge Soda zu finden. Gesetzt z. B. man habe 2,5000 g Soda abgewogen und bei der Titration 47,00 ccm Säure verbraucht. Man hätte von einer ganz richtigen Säure $\frac{2{,}500}{0{,}053} = 47{,}15$ ccm brauchen müssen. Die Säure ist also ein wenig zu stark, und die Ablesungen müssen mit $\frac{47{,}00}{47{,}15} = 0{,}9968$ multiplicirt werden, um sie auf richtige Normalsäure zurückzuführen.

Man übersehe ja nicht, dass alle Normallösungen nicht nur bei 15° eingestellt werden, sondern auch, wenn sie später bei einer von 15° um mehr als 1—2° abweichenden Temperatur gebraucht werden, nach S. 45 dafür korrigirt werden müssen.

Um sich auf die Richtigkeit seiner Normalsäure wirklich verlassen zu können, muss man mindestens drei, besser aber vier Proben anstellen, bei denen die grössten Abweichungen der wie oben berechneten Koefficienten den Betrag von 0,0010 nicht übersteigen sollen, so dass das Mittel einen Maximalfehler von $\pm$ 0,0005 hat. Ein geübter Chemiker kann noch genauer arbeiten, aber über die Hälfte dieses Fehlers, also einen möglichen Irrthum von $\pm$ 0,025 Proc., wird man schwerlich hinwegkommen und $\pm$ 0,01 Proc. dürfte als die nur mit den höchsten wissenschaftlichen Vorsichtsmaassregeln, Beobachtungen durch Kathetometer u. s. w. erreichbare Genauigkeit angesehen werden. Da nun bei jeder Benutzung der Normallösung wieder neue kleine Fehler gemacht werden können, so ist unter allen Umständen die zweite Decimalstelle

der Procente bei alkalimetrischen und acidimetrischen Operationen unsicher, und selbst die Richtigkeit der ersten Decimalstelle, d. h. ein Tausendstel des Gesammtbetrages, nur bei sehr sorgfältiger Arbeit zu verbürgen. Analysen der Art auf mehr als zwei Decimalstellen der Procente auszurechnen, ist also ganz widersinnig.

In wissenschaftlichen Laboratorien begnügt man sich meist damit, eine Titrirflüssigkeit annähernd richtig darzustellen und die Ablesungen vermittels des wie oben ermittelten Koefficienten zu berichtigen. In technischen Laboratorien, wo man einerseits grosse Mengen von Normallösungen auf einmal darstellt, andererseits die jedesmalige Berichtigung der Ablesungen zu viel Zeit braucht und Gelegenheit zu Irrthümern giebt, ist es viel besser, trotz etwas grösserer Mühe die Lösungen so nahe richtig zu stellen, dass eine Korrektur nicht mehr nöthig ist. In den meisten Fällen wird es ausreichen, wenn die Abweichung von einer richtigen Normallösung nicht über $\pm$ 0,0002 beträgt, um sie vernachlässigen zu können.

Mundy (J. Chem. Soc. **73**, 658) will Normalsäure dadurch herstellen, dass er aus Schwefelsäure und Kochsalz HCl entwickelt und dieses in eine gewogene Wassermenge leitet und die Gewichtszunahme bestimmt. Dieser Vorschlag dürfte kaum viel Beachtung finden.

In Fabriken verwendet man für die Betriebsanalysen und für viele Laboratoriumszwecke $^1/_1$ N.-Säure, bei der die Umschläge der Farbe des Indikators unter allen Umständen sehr deutlich sind. Man nimmt dann entsprechend mehr Substanz zur Analyse, und kann auch mit weniger genauen Wagen und Messgeräthen für die Praxis genügende Genauigkeit erlangen. Oft aber muss man doch im Laboratorium feiner arbeiten, und hat dann die Wahl zwischen $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure. Man stellt diese am einfachsten durch entsprechende Verdünnung von $^1/_1$ Normalsäure her, muss aber unbedingt die fertige Säure nach S. 82 auf ihre Richtigkeit kontroliren, wobei man für $^1/_2$ N.-Säure etwa 1,000—1,250 g, für $^1/_5$ N.-Säure 0,4—0,5 g, für $^1/_{10}$ N.-Säure 0,2—0,25 g Soda abwägt. Um nicht eine zu grosse Anzahl von Normalflüssigkeiten zu haben (was auch zu Verwechselungen führen kann), wird man wohl meist neben der $^1/_1$ N.-Säure nur noch eine andere führen, wozu dann die $^1/_5$ N-Säure am meisten zu empfehlen ist. Die $^1/_2$ N.-Säure gewährt gegenüber der $^1/_1$ N.-Säure noch nicht genügenden Vortheil. Andererseits ist die $^1/_{10}$ N.-Säure allzu verdünnt; man braucht doch, um den Farbenumschlag des Indikators sicher zu beurtheilen, mindestens zwei Tropfen davon, kommt also gar nicht weiter damit als mit einer $^1/_5$ N.-Säure, von der man nur einen Tropfen für denselben Zweck braucht. Wer aber nicht auf einen Tropfen, d. i. doch 0,02—0,03 ccm genau titriren und ablesen kann, der ist überhaupt kein Chemiker, wird also besser mit verdünnten

Normallösungen gar nicht arbeiten. Für einen Chemiker ist aber ein Tropfen $^1/_5$ N.-Säure schon die Grenze dessen, was die Empfindlichkeit der Indikatoren, sowie die anderen Quellen von Ungenauigkeiten als zuverlässiges Mehr oder Weniger erscheinen lassen; es ist also die anscheinende grössere Genauigkeit der $^1/_{10}$ N.-Lösung ganz illusorisch, denn bei dieser wird man doch nicht auf einen, sondern nur auf zwei Tropfen sicher gehen können, und man hat dabei den Uebelstand in den Kauf zu nehmen, dass man weit öfter die Bürette neu füllen muss, was die Ablesungsfehler verdoppelt (vgl. S. 85).

Man bereitet in Fabriken meist ein grösseres Quantum von Normalsäure, etwa den Inhalt eines Säureballons, d. h. etwa 50—60 l. Selbstverständlich muss man dies für den Laboratoriumsgebrauch in kleinere Gefässe, Glasstöpselflaschen von höchstens 5 Liter, umfüllen, was am besten gleich von vornherein geschieht. Wenn man aber nicht so viele kleinere Gefässe vorräthig oder keinen Raum dafür hat, und den Inhalt des grossen Ballons nur nach und nach abfüllt, so versäume man nicht, diesen gut zu verschliessen und vor jeder neuen Abfüllung gründlich durchzuschütteln, aus dem S. 50 angegebenen Grunde.

Normaloxalsäure.

Obwohl diese Säure für die Alkalimetrie ganz überflüssig (bei Anwendung von Methylorange übrigens gar nicht anwendbar) ist und selbst bei der Bestimmung ätzender Erdalkalien neben den Karbonaten vollkommen durch Salzsäure ersetzt werden kann (vgl. Küster, Z. anorg. Ch. 18, 127 und Lunge, Z. angew. Ch. 1897, 41), so mag ihre Darstellung hier doch angeführt werden, weil sie von verschiedenen Chemikern als Grundlage der Alkalimetrie und namentlich oft noch für die der Chamäleontitrirung angewendet wird. Die ihr von F. Mohr[1]) zugetheilte ausgedehnte Rolle einer „Ursubstanz“ spielt sie heute keinesfalls, weil es zu schwierig ist, eine chemisch reine Oxalsäure von genau richtigem Wassergehalt zu erhalten oder darzustellen. Diese Schwierigkeit ist keineswegs durch den Vorschlag von Hampe überwunden worden, statt der krystallisirten Oxalsäure, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, durch Sublimation bei 100° die wasserfreie Säure, $C_2H_2O_4$, darzustellen, schon deshalb, weil diese äusserst hygroskopisch ist.

Cl. Winkler giebt zur Herstellung reiner Oxalsäure die folgende Vorschrift. (Uebungen in der Maassanalyse 2. Aufl. S. 61.) Man löst $^1/_2$ kg käufliche Oxalsäure im gleichen Gewicht siedender Salzsäure von 1,07 spec. Gew., stellt die dazu gebrauchte Porzellanschale in Eiswasser, lässt unter beständigem Umrühren auskrystallisiren, bringt das Krystall-

[1]) Genaueres in Mohr-Classen's Titrirmethode, 7. Aufl., S. 105 ff.

mehl auf einen mit Glaswolle verstopften Trichter, lässt abtropfen und deckt mehrmals mit Salzsäure nach. Dann löst man wieder in reiner siedender Salzsäure, kühlt abermals unter Umrühren ab, deckt das abgetropfte Krystallwasser mit wenig kaltem Wasser und löst zum dritten Male, diesesmal in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Das wie oben erhaltene Krystallmehl wird wieder gedeckt und noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung unterworfen. Das Endprodukt überlässt man in einem kühlen Raume auf einer mehrmals gewechselten Unterlage der Trocknung. Es ist frei von Chlor und mineralischem Rückstand, ist aber noch nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen und muss deshalb vor der Anwendung entwässert werden. Dies geschieht am besten durch 5—6 stündiges Trocknen bei 60° (bei 100° verflüchtigt sich ziemlich viel Oxalsäure). Die trockene Oxalsäure, deren Formel nun $H_2C_2O_4$ ist, muss natürlich in dichtschliessenden Gläsern aufbewahrt werden; will man sie zur Titerstellung verwenden, so beschickt man mehrere Wägegläschen mit je etwa 0,2 g, trocknet nochmals im Luftbade mehrere Stunden bei 60—80°, lässt verschlossen erkalten und nimmt dann erst die genaue Wägung vor.

Für technische Laboratorien wird wohl diese ziemlich umständliche Reinigungsmethode meist zu unbequem; sein man kommt bestenfalls damit nicht weiter als mit dem viel leichter zugänglichen reinen Natriumkarbonat. Winkler empfiehlt sie auch nur zur Urprüfung, nicht zur Darstellung von Normaloxalsäure. Die Urprüfung dabei wird natürlich zuerst mit einer Normalalkalilauge ausgeführt und mit dieser erst wieder die Normalsäure gestellt, was für die eigentliche Alkalimetrie den Nachtheil hat, dass bei der Uebertragung von dem Normalalkali zur Normalsäure unvermeidliche kleine Unsicherheiten entstehen, deren Betrag unbedingt grösser als bei der direkten Prüfung der Normalsäure mit Natriumkarbonat ist.

Aus einer Oxalsäure von bekannter Beschaffenheit ist eine Normaloxalsäure sehr leicht herzustellen. Man berechnet, wie viel von der vorliegenden Substanz gleich 63,000 g reiner $C_2H_2O_4 . 2H_2O$ ist (wo es nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, nimmt man eben ohne weiteres die käufliche krystallisirte reine Oxalsäure, von der man vollkommen trockene und nicht verwitterte Krystalle aussucht), und löst diese Menge zu 1 l Wasser bei 15° auf. Dies giebt $^1/_1$ N.-Oxalsäure; für verdünntere Normallösungen nimmt man entsprechend weniger Oxalsäure oder stellt sie aus der koncentrirten durch Wasserzusatz her.

Ein grosser Uebelstand der Oxalsäurelösungen ist es, dass sie sich selbst in verschlossenen Flaschen allmählich zersetzen, am schnellsten am Lichte, aber auch bei Aufbewahrung im Dunklen. Koncentrirte Lösungen halten sich immerhin einige Zeit, aber verdünnte, wie z. B. die

in der Wasseranalyse gebrauchte $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure, müssen fortwährend frisch bereitet werden. Eine Nachprüfung des Titers kann natürlich immer leicht durch Normalnatron erfolgen, wobei man Lackmus oder Phenolphtaleïn anwenden und für genauere Arbeit mit geringerem Ueberschuss der Lauge kochen, dann aber schnell abkühlen und kalt zurücktitriren muss, um den Kohlensäuregehalt der Natronlauge unschädlich zu machen (vgl. S. 65).

Von anderweitigen Methoden zur Urprüfung von alkalimetrischen Lösungen seien folgende angeführt, aber, da sie nur wenig Verbreitung gewonnen haben, auf die Originalabhandlungen (oder den kurzen Auszug in Mohr-Classen S. 111) verwiesen.

Saures Kaliumchromat mit Phenolphtaleïn nach Richter (Zsch. f. anal. Ch. **21**, 205), nach der Reaktion: $K_2 Cr_2 O_4 + 2KOH = 2K_2 Cr O_4 + H_2 O$.

Kaliumtetraoxalat, $HK C_2 O_4 . H_2 C_2 O_4 . 2H_2 O$, nach Ulbricht und Meisel.

Saures weinsaures Kali (Weinstein) nach A. Borntträger (Zsch. anal. Ch. **31**, 56).

Kaliumbijodat nach Meineke (Chem. Ztg. 1895, 2), nach der Reaktion: $KH(JO_3)_2 + KOH = 2KJO_3 + H_2$.

Kaliumjodat nach Greger (Zsch. angew. Ch. 1890, 353, 385), nach der Reaktion: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6J + 6KCl + 3H_2O$. Wir kommen hierauf bei der Jodometrie zurück.

Jodsäure nach Riegler (Ch. Cbl. 1897, I, 1169); vgl. bei Thiosulfat.

Der Werth von Normalsäuren ist folgender für je ein ccm $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure in Gramm des zu bestimmenden Körpers:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Kalihydrat	0,0560	0,0280	0,0112	0,0056
Kaliumoxyd	0,0470	0,0235	0,0094	0,0047
Kaliumkarbonat	0,0690	0,0345	0,0138	0,0069
Natriumhydrat	0,0400	0,0200	0,0080	0,0040
Natriumoxyd	0,0310	0,0155	0,0062	0,0031
Natriumkarbonat	0,0530	0,0265	0,0106	0,0053
Baryumhydrat	0,0855	0,0427	0,0171	0,00855
Barynmkarbonat	0,0985	0,0492	0,0197	0,00985
Strontiumhydrat	0,0608	0,0304	0,01226	0,00608
Strontiumkarbonat	0,0738	0,0369	0,01476	0,00738
Calciumhydrat	0,0370	0,0185	0,0074	0,0037
Calciumoxyd	0,0280	0,0140	0,0056	0,0028
Calciumkarbonat	0,0500	0,0250	0,0100	0,0050
Magnesia, MgO	0,0202	0,0101	0,00404	0,00202
Magnesiumkarbonat	0,0422	0,0211	0,00844	0,00422

Normalnatronlauge.

Als Normalalkali wird am meisten das Natron angewendet. Zwar ist von F. Mohr an dessen Stelle das Kali, ven Anderen Ammoniak und Barytwasser vorgeschlagen und vielfach angewendet worden, was aber heut in technischen Laboratorien wohl nicht mehr oft geschieht[1]). Der einzige für das Kali anzuführende Grund ist der, dass er das Glas etwas weniger als das Natron angreife, was allerdings bei gleicher procentischer Koncentration, aber kaum bei der gleichen Anzahl von Molekeln in der Flüssigkeitseinheit der Fall zu sein scheint[2]). Mohr hatte gefunden, dass mit Natronlauge gefüllte Büretten manchmal Längsrisse bekamen, was bei Kalilauge nicht eintrat; es kommt aber jedenfalls so selten vor, dass man deshalb nicht vom Natron abzugehen braucht.

Ammoniak ist für Normallaugen empfohlen worden, weil es weniger leicht Kohlensäure aus der Luft anziehe und das Glas nicht angreift. Aber diesen Vortheilen (von denen der erste doch nur im relativen Maasse vorhanden ist) steht der grosse Nachtheil der Veränderlichkeit durch Abdunsten von NH_3 entgegen. Selbst $^1/_2$ und $^1/_5$ N.-Lösungen sind diesem so stark ausgesetzt, dass sie nicht irgend längere Zeit ohne Kontrole gebraucht werden können; keinesfalls darf man sie in einer nicht ganz dicht verschlossenen Bürette auch nur kurze Zeit stehen lassen.

Barytlösung kann man, da sie bei Einwirkung der Luftkohlensäure einen Niederschlag von Baryumkarbonat giebt, nur mit allen den lästigen Kautelen gegen diese Reaktion verwenden. Sie ist nur schwierig normal zu stellen und noch schwieriger so zu erhalten, muss also immer mit einem Reduktionskoefficienten verwendet werden. Diesen Schattenseiten stehen gar keine wirklichen Vortheile gegenüber, so dass von ihrer Verwendung, ausser bei Titration von organischen Säuren mit Phenolphtaleïn, S. 73, nur abgerathen werden kann.

Wir kommen also auf Natron zurück, welches vor dem Kali schon den Vorzug hat, dass man Aetznatron von sehr hohem Grade der Reinheit zu mässigem Preise kaufen kann. Es ist für den vorliegenden Zweck durchaus nicht nöthig, das theure aus Natrium bereitete Produkt zu verwenden, da die unbedeutende Verunreinigung der besten weissen

---

[1]) Die Agrikulturchemiker scheinen allerdings vielfach die Barytlösung zu gebrauchen.

[2]) Man vergleiche die Beobachtungen von Lunge und Millberg, Z. angew. Ch. 1897, 398, über Angriff der Quarzkieselsäure durch Lösungen der Alkalihydrate und Karbonate.

kaustischen Soda des Handels mit Chlorid, Sulfat, Silikat und Aluminat hier gar nichts schadet. Die unangenehmste Verunreinigung, diejenige mit Karbonat, das ja schon durch die Luftkohlensäure gebildet wird, fehlt auch in dem aus Natrium bereiteten Artikel nicht.

Um $^1/_1$ Normalnatron darzustellen, sucht man von bestem weissen Aetznatron des Handels (am besten ist meist das aus Ammoniaksoda bereitete) klar durchsichtige Stücke heraus, befreit sie von etwa am Rande vorhandenen trüben Stellen durch Abschaben und wägt davon 50 g pro Liter ab. Dies löst man auf, bringt bei 15° genau auf die Marke des Literkolbens und titrirt nun 50 ccm dieser provisorischen Lauge mit einer nach S. 85 richtig gestellten Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange, bis zum Auftreten der ersten schwachen durch CO_2 verursachten Rosafärbung (S. 69). Man wird mehr als 50 ccm Säure brauchen; nennen wir die verbrauchte Menge ccm : n. Wir finden nun die Zahl der ccm unserer provisorischen Lauge, welche man mit reinem Wasser auf ein Liter verdünnen muss, um richtiges $^1/_1$ Normalnatron zu erhalten, durch den Ausdruck: $\frac{50000}{n}$.

Selbstverständlich muss die so hergestellte Lauge von neuem auf ihre Richtigkeit geprüft werden; ebenso selbstverständlich kann man in genau analoger Weise schwächere als $^1/_1$ Normallaugen darstellen.

Bekanntlich darf man kaustische Natronlauge nicht in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahren, da dieser bald im Halse der Flasche festwächst. Schon gutes Bestreichen mit Paraffin oder Vaselin (nicht im Ueberschuss!) hilft dagegen. Andere umbinden den Glasstöpsel mit Bindfaden, oder stecken ihn in einen weiten Kautschukschlauch, oder nehmen gleich einen Kautschukstopfen. Korkstopfen sind nicht brauchbar, da sie bald mürbe werden und Bruchstücke davon in die Lauge fallen.

Es ist nicht räthlich, sehr grosse Mengen von Normalnatronlauge auf einmal für längeren Gebrauch darzustellen, da das Glas der Gefässe doch dadurch allmählich angegriffen wird und der Titer der Lauge sich ein wenig verändern kann. Wenn man Lackmus oder Phenolphtaleïn anwendet, so muss man, um irgend genauere Resultate zu erhalten, schon von vornherein die Lauge kohlensäurefrei machen und später im Gebrauche, namentlich auch in der Bürette selbst, fortwährend gegen Anziehung von Kohlensäure schützen. Man vergleiche darüber Mohr-Classen's Titrirmethode, 7. Aufl., S. 20 u. 108.

Hier soll darauf nicht weiter eingegangen werden; bei gröberen Arbeiten ist die vollständige Abhaltung der Kohlensäure nicht nöthig und bei feineren wird sie durch Anwendung von Methylorange vollkommen unnöthig gemacht. Man könnte sogar daran denken, bei diesem

Indikator die Natronlauge durch eine normale Lösung von Natriumkarbonat zu ersetzen, die man einfach durch Auflösen einer abgewogenen Menge (53 g für 1 l $^1/_1$ Normallösung) bei 15° herstellt. Doch ist dies nicht zu empfehlen, weil das Natriumkarbonat (das übrigens das Glas bei längerer Wirkung auch in der Kälte ein wenig angreift) an den Bürettenspitzen, Flaschenhälsen u. dgl. herauswittert, was ohne fortwährende Aufmerksamkeit in dieser Beziehung zu schlimmen Irrthümern führen kann.

Will man doch statt Natronlauge sich der Kalilauge bedienen, so wird man natürlich ganz wie für Natron beschrieben verfahren, nur eine grössere Menge von Kalihydrat auflösen, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Kaliums und den meist vorhandenen grösseren Verunreinigungen des käuflichen Kalihydrats.

Barytlösung wird meist nur von empirischer Stärke dargestellt.

„Nach Stutzer[1]) verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Aetzbaryt und 5 g Chlorbarium werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtriren des Barytwassers beobachte man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaassregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleumschicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destillirtem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrirenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittels eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluss reguliren kann, das Barytwasser aufs Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotirende Bewegung versetzt."

Der analytische Werth von Normallösungen von Alkalien ist für $^1/_1$ — $^1/_2$ — $^1/_5$ — $^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt in Gramm pro ccm der Lauge:

[1]) Gef. Privatmittheilung an Dr. Böckmann.

	1/1	1/2	1/5	1/10
Salzsäure[1])	0,0365	0,01825	0,0073	0,00365
Salpetersäure[1])	0,0630	0,00315	0,0126	0,0063
Schwefelsäure[1])	0,0490	0,0245	0,0098	0,0049
Phosphorsäure[2])				
a) mit Methylorange . .	0,0710	0,0355	0,0142	0,0071
b) - Phenolphtaleïn . .	0,0355	0,01775	0,0071	0,00355
Oxalsäure[3])	0,0630	0,0315	0,0126	0,0063
Weinsäure[3])	0,0750	0,0375	0,0150	0,0075
Citronensäure	0,0698	0,0349	0,0140	0,00698
Essigsäure[3])	0,0600	0,0300	0,0120	0,0060

Chamäleonlösung.

Hierunter versteht man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche stets zu Oxydationswirkungen gebraucht wird, wobei das $KMnO_4$ fünf Achtel seines Sauerstoffs abgiebt, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + O_5 + 3\,H_2O.$$

Eine 1/1 normale Lösung wäre nach der S. 80 gegebenen Erklärung eine solche, die pro ccm 0,008 g Sauerstoff abgiebt und die man durch Auflösen von 31,6 g reinen Kaliumpermanganats zu einem Liter erhalten würde. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine so starke Lösung nicht ohne Gefahr des Auskrystallisirens bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden kann, so verwendet man nie stärkere als 1/2 normale Lösung, sehr häufig aber viel schwächere: 1/10, 1/20, 1/50 oder sogar 1/100 N.-Chamäleon. Dies ist auch im vorliegenden Falle ganz gut thunlich, da hierzu kein fremder Indikator nöthig ist, d. h. kein besonders zugesetzter Farbstoff, der durch die Beendigung der Reaktion eine Aenderung zeigt, wozu aber immer ein gewisser Ueberschuss der Titrirflüssigkeit gehört, weil die betreffenden Aenderungen nur durch Massenwirkungen von Ionen zu Stande kommen, die nie einen unendlich kleinen Betrag annehmen können. Beim Chamäleon aber ist das Ion MnO_4' selbst gefärbt, gleichgiltig, ob das entsprechende positive Ion $H\cdot$ oder $K\cdot$ u. s. w. ist, und zwar ist diese Färbung eine sehr inten-

[1]) Gegenüber allen Indikatoren.

[2]) Vgl. S. 71 u. S. 74. Die hier gegebenen Werthe beziehen sich auf das Anhydrid, P_2O_5.

[3]) Mit Lackmus oder Phenolphtaleïn. Die Werthe beziehen sich auf die krystallisirten Säuren, einschliessl. Krystallwasser bei Oxalsäure und Citronensäure.

sive. So lange das Ion MnO_4' durch die oben angeführte Reaktion zerstört und in andere farblose Ionen übergeführt wird, wird die Flüssigkeit natürlich farblos bleiben oder wird nur diejenige schwache Färbung annehmen, welche durch die Entstehung von Ionen aus den anderen an den Reaktionen statthabenden Substanzen verursacht wird, z. B. diejenige des dreiwerthigen Eisenions aus dem zweiwerthigen. Diese Färbungen sind aber in den Fällen, wo Chamäleon angewendet wird, in verdünnten Lösungen äusserst wenig intensiv und verschwinden ganz gegenüber derjenigen der MnO_4'-Ionen. Sobald also nur ein Tropfen einer $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung auf 100 und mehr ccm Wasser im Ueberschuss ist, tritt die intensiv purpurne, in kleinen Mengen rosarothe Färbung des Chamäleons auf und zeigt die Beendigung der Reaktion.

Bei Chamäleon wird man also stärkere Normallösungen hauptsächlich aus dem Grunde anwenden, weil in der Mehrzahl der Fälle sonst eine sehr unbequem grosse Menge der Lösung zur Titration verbraucht werden würde. Es giebt aber doch noch einen anderen Grund, weshalb man nur gezwungener Weise mit sehr schwachen Chamäleonlösungen arbeitet oder arbeiten sollte. Das Chamäleon wirkt nämlich auf die selbst in dem gewöhnlichen destillirten Wasser enthaltenen Verunreinigungen ein und verliert dadurch von seinem Oxydationswerth. Es ist deshalb eine ganz bestimmte Regel, dass man eine frischbereitete Chamäleonlösung nicht gleich in Gebrauch nimmt, vielmehr möglichst lange, mindestens 3 oder 4 Tage wartet, ehe man ihren Titer stellt, bis die oxydirbaren Substanzen des Wassers ihre Wirkung erschöpft haben. Nun ist aber die Titerstellnng einer sehr verdünnten Chamäleonlösung aus dem einfachen Grunde keine sehr genaue, weil dabei von der zur Urprüfung verwendeten Substanz ein zu geringes Gewicht bezw. Volumen verwendet werden kann, und weil daher die unvermeidlichen Fehler zu stark ins Gewicht fallen. Der naheliegende Kunstgriff, erst eine koncentrirtere Lösung darzustellen, deren Titer genau zu bestimmen und dann durch Zusatz von Wasser eine schwächere Lösung herzustellen, führt gerade wegen der Wirkung des Chamäleons auf dieses Verdünnungswasser wieder zu Ungenauigkeiten, deren Betrag nicht gut vollständig ermittelt und in Rechnung gezogen werden kann. Man kann sich ja dadurch helfen, dass man dem zu verwendenden Wasser schon vorher ein wenig Chamäleon zusetzt und es damit 8—14 Tage stehen lässt; wenn es dann in grösserer Masse nur einen eben sichtbaren rosenrothen Schein besitzt, so wird man es zur Verdünnung von stärkeren Chamäleonlösungen ohne merklichen Fehler benutzen können. Ebenso wird kein merklicher Fehler entstehen, wenn man eine mit gewöhnlichem destillirten Wasser verdünnte Chamäleonlösung sofort nach ihrer Herstellung benutzt. Aber gerade dies führt ja wieder auf die Regel: so

verdünnte Chamäleonlösungen nicht im Vorrath zu behalten, sondern nur stärkere Lösungen (höchstens $^1/_{10}$ Normal) anzufertigen und genau zu titriren, und aus diesen nach Bedarf $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Lösung für sofortige Verwendung herzustellen.

So lange man obige Umstände nicht genügend erkannt und gewürdigt hatte, galt die Chamäleonlösung für unbeständig und einer oftmaligen Nachprüfung bedürftig — ganz abgesehen von der weit hinter der Gegenwart zurückliegenden Zeit, wo man dazu nicht das damals kaum zugängliche krystallisirte reine Kaliumpermanganat, sondern rohe, manganathaltige und Braunstein ausscheidende Lösungen verwendete. Heut ist dies eben anders, und wenn die Chamäleonlösung vor Verdunstung, Staub etc. geschützt wird, so liegt kein Grund vor, warum sie nicht unbegrenzt haltbar sein sollte[1]). Immerhin wird eine Nachprüfung nach längeren Zeiträumen hier wie bei jeder Normallösung der Sicherheit wegen durchaus räthlich sein, da man doch nie genau wissen kann, ob nicht durch Anhäufung einer nicht sichtbaren Quelle kleiner Fehler schliesslich ein Fehler von merklichem Betrage herauskommt. Unter dieser Bedingung liegt durchaus kein Grund vor, warum man, wie das früher vorgeschrieben wurde, das Chamäleon auf einen beliebigen, empirisch gefundenen Titer stellen soll, der die jedesmalige Anwendung eines Umrechnungskoefficienten erfordert, vielmehr kann man hier, genau wie bei Normalsäure, Jodlösung u. dgl. Normallösungen nach atomistischen Verhältnissen herstellen oder aber, wo sie nur für eine einzige Art von Bestimmungen dienen sollen, z. B. für Eisenbestimmung in der Art, dass pro ccm 0,010 g Eisen oder eine beliebige andere Menge angezeigt wird.

Chamäleonlösungen werden selbstverständlich durch Berührung mit organischen Substanzen verändert; dies zeigt sich schon äusserlich durch Ausscheidung von braunem Mangandioxyd. Man darf sie deshalb nicht durch Papier filtriren und muss sie von jeder Art von Staub rein halten. Zur Aufbewahrung dürfen nur Flaschen mit dicht schliessenden Glasstopfen ohne Einfettung dienen. Besser werden sie auch nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Zum Titriren damit sind Quetschhahnbüretten wegen des Kautschuks nicht brauchbar. Früher titrirte man mit Gay-Lussac'schen oder anderen Giessbüretten, heut ganz allgemein mit Glashahnbüretten, natürlich besser ohne Einfettung des Hahnes. (Nach eigenen Versuchen ist schwaches Einfettten mit Vaselin unbedenklich.)

[1]) Oddy und Cohen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 17) wollen bemerkt haben, dass Lösungen von Chamäleon, gleichviel ob dem Lichte ausgesetzt oder nicht, in 4 Monaten 2—3 Proc. an Oxydationswerth verlieren. Ihre Beobachtungen sind jedoch wenig zahlreich und kaum genau genug angestellt worden, und es wurde ihnen in der Sitzung selbst widersprochen.

Die Ablesung geschieht bei den koncentrirteren Lösungen, ihrer dunklen Farbe wegen, an der oberen Grenze des Flüssigkeitsspiegels; bei verdünnten Lösungen kann man, wie gewöhnlich, an der unteren Grenze des Meniscus ablesen. Bei diesen sind auch die gewöhnlichen Kugelschwimmer noch brauchbar; anderenfalls kann man den Doppelkugelschwimmer von Rey anwenden (Fig. 31, S. 48), dessen obere Kugel aus der Flüssigkeit herausragt. Allerdings lassen sich diese nicht ganz leicht vollständig balanciren.

In den meisten Fällen muss man das Chamäleon in saurer Lösung anwenden, wozu ein Zusatz von freier Schwefelsäure gemacht wird. Salzsäure hat den grossen Nachtheil, dass sie auf Kaliumpermanganat auch in sehr verdünnten Lösungen unter Entbindung von freiem Chlor einwirkt. Deshalb sind chloridhaltige Lösungen nicht ohne Weiteres mit Chamäleon zu titriren. Dies gelingt jedoch mit aller Genauigkeit wenn man (nach Kessler, später von Zimmermann wieder aufgenommen) der Flüssigkeit eine ziemlich bedeutende Menge von Manganosulfat zusetzt, etwa 20 ccm einer 200 g krystallisirtes Salz im Liter enthaltenden Lösung. Auch so wird man beim Titriren mit Chamäleon die Gegenwart von Chloriden möglichst vermeiden oder beschränken.

Reine verdünnte Salpetersäure ist ebenso ohne Wirkung auf die Uebermangansäure wie Schwefelsäure, aber die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken auf Chamäleon reducirend (und werden gerade auf diesem Wege am besten bestimmt).

Die Herstellung einer Normalchamäleonlösung kann nicht ohne Weiteres durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Kaliumpermanganat auf ein bestimmtes Volum geschehen, theils wegen jener Einwirkung auf das destillirte Wasser, theils weil das „chemisch reine" Präparat des Handels doch meist ein wenig Kaliumsulfat, Chlorid, Nitrat oder andere Verunreinigungen enthält und nicht als absolut 100proc. $KMnO_4$ angesehen werden darf. Man wägt also etwas mehr als die berechnete Menge des Salzes ab, für $^1/_2$ N.-Lösung etwa 16 g, für $^1/_{10}$ N.-Lösung 3,2 g u. s. w., löst bei 15° zu einem Liter auf, lässt etwa eine Woche stehen (mindestens 3 Tage) und schreitet dann zur Urprüfung. Es empfiehlt sich übrigens, die Lösung nicht direkt in der Literflasche vorzunehmen, da die dunkle Farbe der Lösung es leicht übersehen lässt, ob noch ungelöste Krystallnadeln vorhanden sind. Man löst also besser die abgewogene Menge der Substanz in einem Becherglase in warmem Wasser auf, giesst in den Literkolben und bringt etwa ungelöst im Becherglase Zurückgebliebenes durch mehr Wasser in Lösung.

Für die Urprüfung der Chamäleonlösung giebt es eine grosse Anzahl von verschiedenen Methoden, von denen hier nur eine beschränkte Zahl angeführt und eine noch geringere genauer beschrieben werden

kann. Sie leiden fast alle daran, dass es äusserst schwierig ist, die Ursubstanz in einem solchen Grade der Reinheit zu erhalten, dass man auch nur auf ein Tausendstel des Gehaltes sichergehen kann; selbst dann aber wird jede mit der Lösung ausgeführte Bestimmung höchstens auf $\pm$ 0,1 Proc. genau sein können, während manchmal eine entschieden grössere Genauigkeit verlangt wird. Frei von obiger Fehlerquelle ist die nitrometrische Methode (s. u.), bei welcher der aktive Sauerstoff des Chamäleons, vermehrt um die genau gleiche Menge von Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd, in Gasform entwickelt und genau gemessen wird. Wo man kein dazu geeignetes Instrument besitzt, muss man jedenfalls eine der anderen Methoden wählen.

1. ***Oxalsäuremethode.*** Diese hat nur dann einen Sinn, wenn man eine nach dem ziemlich umständlichen, S. 88 geschilderten Verfahren gereinigte und völlig wasserfreie Oxalsäure anwendet. Das letzte Trocknen muss im Wägeröhrchen selbst 6—8 Stunden bei 60—80° vorgenommen und die Abwägung im dicht verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Man löst dann in etwa 20 ccm Wasser auf und säuert stark mit Schwefelsäure an.

Die Oxalsäure wird vom übermangansauren Kali in Gegenwart von Schwefelsäure zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt:

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Dies tritt in der Kälte langsam, bei 40—50° rasch ein. Auch dann entfärbt sich das zutropfende Chamäleon anfangs nicht sofort; ist aber einmal eine Wirkung eingetreten, so schreitet diese, durch Kontaktwirkung des Mangansalzes, rasch fort, die einfallenden Tropfen werden sofort entfärbt und der schliessliche Uebergang aus farblos in rosa ist ein ganz scharfer und plötzlicher.

Nach obiger Gleichung verbrauchen $5 \times 90 = 450$ Th. wasserfreier Oxalsäure 80 Th. Sauerstoff; mithin entspricht 1 Th. wasserfreier Oxalsäure 0,17778 Th. Sauerstoff[1]).

Statt der Oxalsäure hat Kraut (Liebig's Ann. 126, 629) das Kaliumtetraoxalat als ein rein darstellbares und an der Luft unveränderliches Salz zur Titerstellung des Chamäleons empfohlen. Es wird durch Vermischen einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumoxalat mit der berechneten Menge einer heissen gesättigten Oxalsäurelösung dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Seine Formel ist HKC_2O_4,

[1]) Man übersehe nicht, dass bei dieser Urprüfung wasserfreie Oxalsäure verwendet wird, während Normallösungen der Oxalsäure mit der krystallisirten Säure, $H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$, vom Molekulargewicht 126, Aequivalent 63, angestellt werden.

$H_2C_2O_4$, $2H_2O$. Meineke (Chem. Z. 1895, 1) empfiehlt dieses Salz ebenfalls. Sörensen (Z. anal. Ch. 36, 639) empfiehlt normales Natriumoxalat.

Reinhardt (Mitth. an Meineke, Z. f. öffentl. Ch. IV, 1898, Heft 13 sagt, dass man jedenfalls den Wirkungswerth des Kaliumtetraoxalats durch Vergleichung mit einer Eisenverbindung von genau bekanntem Gehalte feststellen müsse. (Dies verurtheilt also seinen Gebrauch zu Urprüfungen!)

2. ***Eisenmethode.*** Die gewöhnliche Art der Ausführung ist folgende: Recht feiner, weicher Eisendraht, sogenannter Blumendraht (man vermeide den stahlartigen, kohlenstoffreicheren Klavierdraht, vergl. Blodgett Britton, Chem. Z. 1882, 1180) wird durch Schmirgelpapier und dann durch Schreibpapier durchgezogen. Auch dieser Draht ist nicht etwa ganz reines Eisen, sondern enthält mindestens 0,2 Proc., aber auch vielleicht 0,3 oder selbst 0,4 Proc. fremde Substanzen. Bei recht weichem Draht wird man wohl meist das Richtige treffen, wenn man ihn = 99,8 Proc. Eisen annimmt, doch bleibt immer eine Unsicherheit bestehen, die, wie wir sehen werden, bis zu $^1/_2$ Proc. steigen kann. Um nun z. B. eine $^1/_2$-Normallösung zu kontroliren, wiegt man am besten ein Stück Draht von etwa 1,25 g, für $^1/_{10}$-Normallösung eine Menge von etwa 0,25 g ab, die auf 0,0001 genau ausgewogen werden muss. Man streckt dieses Stück Draht aus, bemerkt etwa an der Tischkante seine Länge und schneidet dann eine grössere Zahl Stücke von gleicher Länge ab, die man, da man ihr annäherndes Gewicht kennt, sehr schnell auswägen kann und bei denen man von vornherein sicher ist, den grössten Theil einer 50 ccm-Bürette zu verbrauchen, aber auch nicht über 50 ccm.

Fig. 38.

Der wie oben abgewogene Draht wird nun in heisser, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss aufgelöst. Dies kann in einer Kochflasche mit Bunsenventil (Fig. 38) oder einem ähnlichen Apparate geschehen, oder auch in der Art, dass der Kolben mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, dessen abwärts gebogener Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung taucht. Wenn man nach geschehener Auflösnng die Flamme entfernt, so steigt die Lösung in den Kolben zurück, kühlt seinen Inhalt ab und die sich entwickelnde Kohlensäure hält die Luft ab (Jakuda, Z. angew. Ch. 1889, 87).

Die erkaltete Lösung wird nun mit Chamäleon titrirt, bis eine schwach rosenrothe Färbung eintritt und mindestens $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Ausbleichen nach längerer Zeit gilt nicht. Indem man mit den verbrauchten ccm Chamäleon in die Zahl dividirt, welche das abge-

wogene Eisen von einer richtigen Normallösung gebraucht hätte, erfährt man den Koefficienten, mit dem man die Ablesungen jedesmal multipliciren muss; besser aber bringt man die Lösung durch entsprechende Verdünnung auf die richtige Stärke. Gesetzt, man hätte 40,00 ccm richtige Normallösung brauchen sollen, man habe aber 39,00 ccm gebraucht, so ist der Koefficient $= \frac{40{,}00}{39{,}00} = 1{,}0256$; wenn man also zu je 1000 ccm der Lösung 25,6 ccm Wasser fügt, so hat man sie in eine wirkliche Normallösung verwandelt. (Genau in derselben Weise verfährt man natürlich bei jeder Titerstellung.)

Um die Unsicherheit in Bezug auf die Beschaffenheit des Eisens zu vermeiden, schlägt Classen vor, Eisen in einer Platinschale aus einer Ammoniumoxalat haltigen Lösung von Mohr'schem Salz elektrolytisch zu reduciren, das an der Schale fest haftende Eisen erst mit Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bei 80—100° zu trocknen, zu wägen, in Schwefelsäure zu lösen und in der Schale selbst mit Chamäleon zu titriren. Aber selbst angenommen, dass das Eisen durch die Elektrolyse chemisch rein ausgeschieden wird, so giebt obiges Verfahren doch kaum die Garantie, dass nicht durch Oxydation während des Trocknens und der Auflösung noch grössere Fehler als durch die Auflösung von Eisendraht im Ventilkolben, unter Annahme eines Gehaltes an 99,8 Proc., begangen werden.

Vollkommen einwurfsfrei ist die Methode von Treadwell[1]), die leider an dem Uebelstande leidet, recht umständlich zu sein und (wie auch diejenige von Classen) einen in technischen Laboratorien nicht oft anzutreffenden Apparat zu verlangen. Sie dient aber ganz vorzüglich zur Kontrole der anderweitigen „Urprüfungssubstanzen", deren Reinheit man nie sicher sein kann. Treadwell fand, dass das reinste Mohr'sche Salz (Eisenammoniumsulfat) des Handels Kupfer und Blei enthält. Man verfährt daher wie folgt. In ein Becherglas von 400 ccm Inhalt bringt man 250—300 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat und setzt dazu 50 ccm einer 1 Proc. Fe haltenden Ferrosulfatlösung, die vorher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Niederschlages und Wegkochen des Schwefelwasserstoffs unter Einleiten von Kohlensäure vollkommen gereinigt worden war. Das Becherglas bedeckt man mit einer 3fach durchbohrten Glasplatte, durch welche drei Platindrähte hineinhängen. Zwei derselben hängen an einem, von dem negativen Pol einer elektrischen Batterie herkommenden, horizontalen Platindraht herab und tragen innerhalb des Becherglases jede eine Platinelektrode von ca. 25 cm Oberfläche; der dritte, zwischen diesen

[1]) Chem. Unters. der Heilquellen von Passugg, Zürich, 1898.

beiden von einem anderen, mit dem positiven Pol der Batterie verbundenen Platindraht herabhängend, trägt unten als Anode eine Platinspirale. Man schickt nun einen Strom von 2—3 Ampère durch die Lösung, worauf sich das Eisen blank und rein an den (vorher gewogenen) Platinkathoden abscheidet. Nun nimmt man die Kathoden heraus, wäscht erst durch Eintauchen in destillirtem Wasser, dann Abspülen mit wirklich absolutem Alkohol, zuletzt mit Aether, trocknet und wägt. Während der Elektrolyse erhitzt man zwei Proben von ca. 400 verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure zum Sieden in einem Literkolben mit Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung eine rechtwinklig abgebogene, bis auf den Boden des Kolbens gehende Röhre, durch die andere eine ebensolche kurz unter dem Stopfen endende geht, und leitet 15 Minuten lang einen kräftigen Kohlensäurestrom durch. Dann verschliesst man die kurze Röhre mit Gummischlauch und Glasstab und lässt erkalten, während die andere Röhre mit dem Kohlensäureapparat verbunden bleibt. Nun wirft man die das gewogene Eisen tragende Platinelektrode in den Kolben und erwärmt im Wasserbade, immer unter Durchleiten von Kohlensäure; nach Auflösung alles Eisens lässt man im Kohlensäurestrom erkalten und titrirt nun mit der Permanganatlösung.

Nach Vergleich der in dieser mühsamen Weise erhaltenen, aber durchaus sicheren Resultate mit der gleichzeitig mit Blumendraht vorgenommenen Titerstellung fand jener sorgfältige Beobachter, dass der Blumendraht, statt 99,7 oder 99,8, manchmal den Eisenwerth von 100,38 Proc. besitzt, was sich durch den Einfluss des Kohlenstoffes, Schwefels, Phosphors etc. auf das Permanganat erklärt.

3. ***Eisenammoniumsulfat-Methode.*** Das Doppelsalz $FeSO_4 (NH_4)_2 SO_4, 6 H_2O$, oft auch Mohr'sches Salz genannt, hält sich besser als Eisenvitriol ohne Oxydation und wurde deshalb von Mohr zur Titerstellung von Chamäleon empfohlen. Man umgeht dabei die Auflösung des Eisens nach der vorigen Methode und soll angeblich damit besser fahren, da die Unsicherheit wegen des wechselnden Kohlenstoffgehaltes im Eisendraht wegfällt. Aber dafür tauscht man nur eine noch grössere Unsicherheit in Bezug auf Wassergehalt und sonstige Verunreinigungen (S. 100) ein. Auf gekauftes Salz kann man sich doch in dieser Beziehung schon gar nicht verlassen; die eigene Darstellung eines absolut reinen Salzes vom absolut richtigen Wassergehalte ist auch nicht ganz einfach. Wem es auf Unsicherheiten von einigen Zehntel Procent nicht ankommt, der mag mit diesem Salze Titer stellen; für genaue Arbeiten ist es nicht zu empfehlen. Der Wirkungswerth dieses Salzes ist 14.29 Proc. von dem des Eisens, also fast ganz genau ein Siebentel.

Auch Meineke (1898 a. a. O.) erklärt das Mohr'sche Salz für ganz unzuverlässig und empfiehlt vielmehr den Eisenalaun, den man

mit Zinnchlorür unter schliesslichem Zusatz von Quecksilberchlorid reduciren und dann nach Reinhardt (Stahl und Eisen 1884, 704, Chem. Z. 1889, 323) mit Chamäleon titriren soll. Aber man soll zur Sicherheit den Eisengehalt des „chemisch reinen" Eisenalauns durch Fällung mit Ammoniak feststellen.

4. ***Jodometrische Methode*** von Volhard (Liebig's Ann. 198, 333). Wenn man zu einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine Lösung von Kaliumpermanganat fügt, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, welche im Ueberschusse von Jodkalium aufgelöst bleibt und deren Menge durch Zusatz von überschüssigem Natriumthiosulfat und Rücktitriren mit Jodlösung ermittelt wird: $KMnO_4 + 5KJ + 8HCl = 5J + 6KCl + MnCl_2 + 4H_2O$. Dieses theoretisch ganz richtige Verfahren hat den Nachtheil, dass man dazu zwei andere Normallösungen braucht, auf deren Genauigkeit alles ankommt; bei der unvermeidlichen Summirung der kleinen Fehler wird der Gesammtfehler doch leicht einige Zehntelprocent erreichen.

5. ***Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometer-Methode.*** (Lunge, Chem. Ind. 1885, 168; Berl. Ber. 18, 1072; Z. angew. Ch. 1890, 10.) Diese Methode wird bisher noch nicht so oft, als sie es verdiente, zur Urprüfung von Chamäleonlösungen angewendet, theils weil nicht jedes Laboratorium den erforderlichen (allerdings ja für eine Menge anderer Zwecke brauchbaren) Apparat besitzt, theils weil sie sich auf einer von der gewöhnlichen Anwendung des Chamäleons entfernten Bahn bewegt. Sie hat aber so grosse Vorzüge vor allen anderen Titerstellungsmethoden für Chamäleon, dass sie entschieden viel mehr Verbreitung gewinnen sollte[1]). Man braucht dazu, was allerdings mehr interessant als praktisch wichtig ist, weder Wage noch Gewichte; von grosser Wichtigkeit ist es aber, dass man hier nicht, wie bei allen übrigen Methoden, einer Urprüfungssubstanz von unzweifelhafter Reinheit bedarf, welche Forderung eben grade auf die grössten Schwierigkeiten stösst, und dass man ferner keinerlei Umwege mit ihren sich summirenden kleinen Fehlern einschlägt, sondern vielmehr den aktiven Sauerstoff direkt zur Messung bringt, und zwar verdoppelt durch ein gleiches Volum Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd, was den Messungsfehler halbirt. Da man über 100 ccm Gas misst und über Quecksilber die Messungen mit aller Leichtigkeit auf $^1/_{40}$ ccm, unter Anwendung specieller Hilfsmittel (Ablesefernrohr etc.) sogar auf $^1/_{100}$ ccm vorgenommen werden können, so ist (selbstverständlich unter Annahme eines genau kalibrirten Nitrometers) der Ab-

---

[1]) Von dem Verfasser ganz unabhängige Beobachter, wie H. von Jüptner und Treadwell, haben damit ganz ausgezeichnete Resultate erhalten.

lesungsfehler $^1/_{4000}$ bis $^1/_{10000}$ — eine bei Büretten etc. nie erreichbare Genauigkeit. Allerdings setzt dies auch die Anwendung eines richtigen Thermometers und Barometers oder diejenige eines „Gasvolumeters" mit genau richtig eingestelltem Reduktionsrohr voraus, die aber eben zu dieser Methode überhaupt gehören. Freilich wird bei der Titerstellung von schwachen Chamäleonlösungen jener Grad von Genauigkeit nicht erreicht werden können, weil man im Nitrometer nur eine begrenzte Menge von Flüssigkeit behandeln kann; aber durch ähnliche Uebelstände wird auch bei allen anderen Methoden die Titerstellung sehr schwacher Chamäleonlösungen relativ immer weniger genau als die stärkerer Lösungen ausfallen (S. 95).

Die Methode beruht darauf, dass eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich in der Art reagirt, dass von demjenigen der beiden Reagentien, welches nicht im Ueberschuss ist, sämmtlicher aktiver Sauerstoff abgegeben wird, zusammen mit dem genau gleichen Volum Sauerstoff aus dem im Ueberschusse befindlichen Reagens, also

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O.$$

Man kann demnach den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusammenbringen mit einer unbekannten, wenn nur überschüssigen, Menge von Permanganat und, worauf es uns hier ankommt, ebenso gut den aktiven Sauerstoff des Permanganats durch Zusammenbringen mit einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, indem man den entwickelten Sauerstoff misst, auf 0° und 760 mm reducirt und durch 2 dividirt. Die Reaktion ist vollkommen glatt und genau; da die Flüssigkeiten schon vorher mit Luft gesättigt waren, so wird von denselben kein Sauerstoff zurückgehalten und sind nur gewisse einfache Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, nämlich grosser Ueberschuss an Schwefelsäure, nicht zu grosser Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd, schnelles Einstellen nach erfolgter Mischung und die bei allen gasvolumetrischen Methoden zu beobachtenden Regeln in Bezug auf Gleichmässigkeit der Temperatur u. s. w. Die letztere ist um so leichter zu erreichen, als die Reaktion keine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführt.

Man kann zu diesem Zwecke jeden überhaupt für gasvolumetrische Zwecke dienlichen Apparat anwenden; doch kann man volle Genauigkeit nur beim Arbeiten über Quecksilber erwarten und wird daher am besten mit einem Lunge'schen „Nitrometer mit Anhängefläschchen" gearbeitet. Hierbei muss man Temperatur und Barometer beobachten und das abgelesene Gasvolum danach reduciren; dies wird erspart bei Anwendung des Lunge'schen Gasvolumeters. Beide Instrumente werden in einem

späteren Abschnitte (S. 128 bezw. 130) beschrieben werden. Hier sei also nur deren Anwendung auf den vorliegenden speciellen Fall erläutert.

Da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande in unseren Breiten fast ganz genau 1,4300 g wiegt, aber nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf das Chamäleon fällt, so zeigt jedes ccm des abgelesenen Gasvolums 0,715 mg Sauerstoff an. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung wird demnach pro ccm 5,594 ccm Gas (reducirt) entwickeln, ein $^1/_{10}$ normale Lösung pro ccm 1,119 ccm Gas u. s. w. Praktisch kann man nicht gut viel mehr als 20 ccm Lösung im Anhängefläschchen verwenden, wird also besser genau 20 ccm Chamäleon nehmen. Dann wird man bei einer $^1/_2$ N.-Lösung etwa 112 ccm, bei einer $^1/_{10}$ Lösung etwa 22 ccm Gas im reducirten Zustande, im unreducirten je nach den Umständen 5—15 Proc. mehr, erhalten, woraus sich ergiebt, dass man für die erstere das 150 ccm fassende Kugelnitrometer, für die letztere ein cylindrisches, 50 ccm fassendes Nitrometer anwenden muss. Das „Universalnitrometer“ oder „Universalgasvolumeter“ (s. später) gestattet den Gebrauch für beide Fälle.

Die Operation wird folgendermaassen ausgeführt. Man bringt in den äusseren Raum des „Anhängefläschchens“ 20 ccm des Chamäleons, ganz genau gemessen; dazu setzt man ca. 30 ccm Schwefelsäure, verdünnt auf 1 : 5. In das innere Gefäss des Fläschchens pipettirt man für $^1/_2$ Normal-Chamäleon: 15 ccm des gewöhnlichen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds, nachdem man sich durch einen Vorversuch im offenen Becherglas davon überzeugt hat, dass diese Menge zur Entfärbung von 20 ccm Chamäleon ausreicht. Bei schwächeren Lösungen nimmt man weniger Wasserstoffsuperoxyd; ein grosser Ueberschuss desselben ist jedenfalls unnöthig und könnte bei nicht ganz geschickter Manipulation zur Fehlerquelle werden. Nun setzt man den Stopfen auf, hebt den dadurch hervorgebrachten Ueberdruck im Fläschchen dadurch auf, dass man den Glashahn des Messrohres einen Augenblick lüftet, überzeugt sich, dass das Quecksilber im letzteren bis an den Hahn reicht und stellt den Hahn so, dass das Innere des Fläschchens mit dem Gasmessrohre in Verbindung steht. Nun mischt man die Flüssigkeiten im Fläschchen durch Neigen desselben, so dass das Wasserstoffsuperoxyd in den äusseren Raum ausfliesst, schüttelt nur eine Minute lang, stellt das „Niveaurohr“ so, dass das Quecksilber in diesem und im Gasmessrohr genau gleich hoch steht und schliesst den Hahn ab. Bei allen diesen Operationen muss man eine Erwärmung des Fläschchens oder des Messrohres vermeiden, indem man ersteres nur oben am Rande anfasst, dem Messrohr nicht mit der Hand oder dem Gesichte ganz nahe kommt u. s. w. Für ganz genaue Arbeit kann man das Fläschchen sowohl vor der Arbeit, als auch nach dem Schütteln vor Einstellen ins Niveau

in ein grösseres Gefäss mit Wasser von der Zimmertemperatur einsetzen, um die Temperatur ganz sicher unverändert zu behalten.

Nach Abschluss des Gases im Messrohr kann man dessen Volum auf die Normalien (0°, 760 mm Druck, Trockenzustand) in beliebiger Weise reduciren, also bei gewöhnlichen Nitrometern durch Beobachtung des Thermometers und Barometers und Umrechnung (am bequemsten mittels der diesem Werke beigegebenen Lunge'schen Tabellen), unter Beobachtung des Umstandes, dass der Barometerstand für feuchtes Gas korrigirt werden muss; bei Gasvolumetern durch die bei deren Beschreibung erklärte Kompression auf den dem Normalzustande entsprechenden Druck. Für jedes ccm des korrigirten Gasvolums rechnet man 0,715 mg aktiven Sauerstoff im Chamäleon, also $^1/_{20}$ davon $= 0{,}03575$ mg auf je 1 ccm des verwendeten Chamäleons. Gesetzt man hätte von 20 ccm Chamäleon 112,75 ccm Gas bekommen, es entspricht jedes ccm des ersteren $112{,}75 \times 0{,}03575 = 4{,}031$ mg Sauerstoff, ist also ein wenig stärker als Halbnormal, entsprechend dem Koefficienten $\frac{4000}{4031} = 0{,}9923$.

Die von A bis Z in wenig Minuten auszuführende Titerstellung nach dieser Methode giebt praktisch identische Resultate mit denjenigen, wie sie durch skrupulöseste Anwendung der Oxalsäure- oder Eisen-Methode in erheblich längerer Zeit und nur mit den reinsten Materialien erhalten werden. Die Abweichungen von diesen überschreiten nicht $^1/_{1000}$, welches die überhaupt erreichbare Genauigkeitsgrenze der Einzelbeobachtungen bei allen diesen Methoden ist. (Vgl. die Versuche von Lengfeld, Z. ang. Ch. 1890, 11.) Auch die Versuche von Vanino, eb. S. 80, die mit dem Azotometer angestellt und mit der jodometrischen Titrirung verglichen wurden, ergaben ein für diese Verhältnisse vollkommen befriedigendes Resultat. Vanino giebt a. a. O. eine Tabelle für das Gewicht eines ccm Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen.

Die Anwendungen der Chamäleonlösungen sind ausserordentlich zahlreiche. Hier sei nur angeführt: die Bestimmung von Eisen, Oxalsäure und Oxalaten, salpetriger Säure in Schwefelsäure und Nitriten, Ferrocyankalium, Gerbstoffen, Wasserstoffsuperoxyd; indirekt zur Rückmessung von im Ueberschuss angewendeten Reduktionsmitteln, z. B. Eisenoxydul, bei der Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten, chlorsauren Salzen, Mangandioxyd und anderen Superoxyden, Chlorkalk u. s. w.

Jodlösung.

Die von Bunsen eingeführten jodometrischen Methoden haben eine grosse Verbreitung gewonnen und gehören zu den genauesten überhaupt bekannten, da man dabei einen Indikator von ganz ausgezeichneter Empfindlichkeit, die Stärkelösung, anwendet.

Das Jod wirkt auf viele Körper (indirekt) oxydirend ein, indem es sich mit Wasserstoff verbindet, den es dem Wasser entzieht, worauf der aus letzterem entstehende Sauerstoff an andere Körper übertragen wird. In anderen Fällen verbindet sich das Jod direkt mit dem in dem zu bestimmenden Körper enthaltenen Wasserstoff (z. B. bei H_2S) oder Natrium (bei Thiosulfat).

Leider besteht eine gewisse Unsicherheit in Bezug auf das Atomgewicht des Jods. Verschiedene Chemiker setzen dasselbe bis hinunter auf 126, andere hinauf bis 127. Nach den neuesten Bestimmungen darf man als genauesten Werth (O = 16) 126,86 annehmen, oder abgerundet = 127.

Im Handel findet sich als „umsublimirtes Jod“ (Jodum resublimatum) eine schon sehr reine, nur durch Trocknen im Exsikkator noch von Wasser zu befreiende Waare, die man zur Herstellung von für viele Zwecke ohne Weiteres brauchbar Normallösungen verwenden kann. Für die Urprüfung sollte man allerdings das Jod nochmals selbst reinigen (s. u.).

Meist wendet man eine $^1/_{10}$ N.-Jodlösung an, die man wie folgt darstellt.

Man wägt 12,7 g reines umsublimirtes Jod (welches man schon im Handel beziehen oder durch Verreiben von rohem Jod mit 10 Proc. Jodkalium und Umsublimiren darstellen kann) auf einer mindestens 5 mg sicher zeigenden Tarirwage genau ab, schüttet es in einen Literkolben, in dem sich bereits eine ziemlich koncentrirte Lösung von 15—18 g Jodkalium befindet, verschliesst den Kolben bis zur vollständigen Lösung und verdünnt bis zur Marke. Man erhält so eine Zehntelnormallösung, deren Titer durch die ihrerseits auf reines Jod gestellte Arsenlösung kontrolirt wird. Die beiden Lösungen sollen einander genau gleich sein.

Speciell für Bestimmungen kleiner Mengen Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Jodlösung, welche pro Kubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Sie wird dargestellt durch Auflösen von 3,256 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter.

Die Jodlösungen, namentlich die verdünnteren, halten sich in gut verschlossenen Flaschen an kühlen Orten längere Zeit, sollten aber doch monatlich einmal mit Arsenlösung kontrolirt werden.

Cl. Winkler empfiehlt eine $^1/_{100}$ N.-Lösung, die sich unbegrenzt

lange hält, kein Jod abdunsten lässt und mit Quetschhahnbüretten gebraucht werden kann, da Kautschuk bei dieser Verdünnung von Jod nicht angegriffen wird. In der That giebt auch ein Tropfen einer solchen Lösung mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaktion, und für viele Zwecke lässt sie sich sehr gut verwenden.

Zu der Jodlösung gehört stets eine als Indikator dienende Stärkelösung und ferner eine mit ihr korrespondirende Reduktionsflüssigkeit, entweder Thiosulfat- oder Arsenlösung.

Die Stärkelösung kann man sich in folgender Weise bereiten: 3 g Kartoffelstärke wird mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendes Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man lässt diese in einem hohen Glase absetzen, giesst das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen.

Bequemer ist die nach Zulkowsky dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittels eines Glasstabes entnimmt.

Wroblewski (Chem. Zg. 1898, 375) beschreibt eine andere Art der Bereitung von wasserlöslicher Stärke mittels Aetzkali; Förster (Chem. Zg. 1897, 41) mittels Salzsäure; Syniewski (Berl. Ber. 30, 2415 und 31, 1791) mittels Natriumsuperoxyd.

Die Urprüfung der Jodlösung erfolgt meist vermittels einer ihrerseits auf reines Jod oder sonst genau gestellten Lösung von Thiosulfat oder Arsenit, wofür wir auf diese Lösungen selbst verweisen müssen. Man kann auch die Jodlösung direkt auf gasvolumetrischem Wege mit Hülfe des Nitrometers oder Gasvolumeters (vgl. diese) bestimmen, wobei man sich aber genau nach folgender Vorschrift richten muss. In den äusseren Raum des „Anhängefläschchens“ bringt man 50 ccm der Jodlösung, in das innere Cylinderchen ein frisch bereitetes und abgekühltes Gemisch von 6 ccm 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd und 8 ccm 50 proc. Kalilauge. Da ein grösserer Ueberschuss von H_2O_2 durchaus vermieden werden muss, so darf man kein über 2 Proc. haltendes Reagens anwenden (was man durch Umkehrung der S. 102 beschriebenen Operation der Chamäleontitrirung ermitteln kann). Nach Verbindung mit dem Gasmessrohr versetzt man das Fläschchen in kreisende Bewegung, ohne dass dabei schon etwas aus dem inneren Cylinder herauslaufen darf, neigt es dann plötzlich um 90° und bringt auf diesem Wege die beiden Flüssigkeiten zur augenblicklichen innigen Mischung. Nun schwenkt man noch einige Sekunden (nicht länger!)

um, stellt die Quecksilberkuppen des Gasmessrohres und Niveaurohres auf gleiche Ebene ein, schliesst den Verbindungshahn und liest das Gasvolum ab (beim Gasvolumeter nach erfolgter mechanischer Reduktion durch Hebung des Niveaurohres etc.). Jedes ccm Sauerstoff entspricht 0,01135 g Jod nach der Gleichung:

$$2\,J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2.$$

Kalmann (Berl. Ber. **20**, 568) empfiehlt schwefligsaures Natron. Man lässt in die Jodlösung beliebig koncentrirte Lösung von Natriumsulfit einfliessen, bis eben Entfärbung eintritt, wobei folgende Reaktion vorgeht:

$$Na_2SO_3 + 2\,J + H_2O = 2HJ + Na_2SO_4,$$

also genau das Aequivalent des Jods an Säure frei wird. Die Säure wird nun acidimetrisch durch Methylorange und Normalkalilauge bestimmt. Die Methode ist, wenn das schwefligsaure Natron völlig frei von Bisulfit, Thiosulfat und Karbonat ist, wovon man sich schnell überzeugen kann, frei von Fehlerquellen und ganz unabhängig von dem Gehalte des Natriumsulfits an Wasser, Sulfat etc. Die Umsetzung findet am besten in nicht zu stark verdünnten Flüssigkeiten statt. Jedes ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge entspricht hierbei 0,0127 g Jod.

Diese Methode lässt sich natürlich auch umgekehrt zur Bestimmung von schwefliger Säure verwenden (was freilich kein Vortheil gegenüber der direkten Titrirung mit Jodlösung, vielmehr weniger genau ist), sowie auch zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat, indem man in ein gemessenes Volum titrirter Jodlösung die zu untersuchende Lösung aus einer Bürette zufliessen lässt, bis eben Entfärbung eingetreten ist, dann mit Methylorange versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge austitrirt. Die dem verbrauchten Natron äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, die Gesammtmenge des Jods abzüglich der letzteren dem Thiosulfat.

Man beachte, dass nach den Beobachtungen von Finkener, Volhard u. A. die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure oder Sulfit nur dann eine glatte ist, wenn die schweflige Säure oder Sulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung eingetropft wird, nicht umgekehrt, wo man zu wenig Jod verbrauchen würde.

Die $^1/_{10}$ N.-Jodlösung darf nicht mit Kork oder auch mit Kautschuk in Berührung kommen. Eine sehr schwache ($^1/_{100}$ normale) Lösung darf jedoch mit einer Quetschhahnbürette gebraucht werden (S. 107).

Man übersehe beim Gebrauche der Jodlösung nicht die schon durch ihren Geruch angezeigte Flüchtigkeit des Jods. Alle Gefässe, auch die Büretten, müssen daher verschlossen sein. Besonders wahr-

nehmbar wird die Verflüchtigung des Jods, wenn man z. B. Gase durch Jodlösung leitet, um daraus SO_2 oder H_2S zu absorbiren (s. u.), wo dann das nicht absorbirte Gas stets Jod mit sich führt, worauf in der Anordnung des Apparates geachtet werden muss.

Die Verwendung der Jodlösung (Jodometrie), meist in Verbindung mit der ihr entsprechenden Thiosulfat- oder Arsenlösung (s. u.), ist eine sehr ausgedehnte, u. A. zu folgenden Bestimmungen:

Schweflige Säure, die als Gas, ferner gelöst in Wasser in sehr verdünnten Lösungen, aber in jeder Koncentration in Lösungen ihrer Salze, durch Jod bestimmt wird, weshalb man freie SO_2 nur mit Natriumkarbonat abzustumpfen braucht. Die Sulfitlösung muss aber in die Jodlösung einfliessen, nicht umgekehrt (S. 108).

Thiosulfate, die dabei in Tetrathionate übergehen (vgl. unten).

Chlor und Brom (freies), indem man dadurch aus Jodkalium Jod frei macht. Ebenso das Chlor der unterchlorigen Säure und der Hypochlorite. Nach dem Vorschlag von Lunge kann man diese beiden neben einander bestimmen, da bei der Wirkung des Jods auf die erstere halb so viel Alkali frei wird als bei den Hypochlorien, und mithin die erstere durch den Ueberschuss von Alkali gemessen werden kann, der über 1 Aeq. KOH auf 2 Aeq. Jod entsteht:

$$HOCl + 2\,KJ = KOH + KCl + J_2$$
$$NaOCl + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + NaCl + J_2.$$

Für Chlorkalktitrirung kann das jodometrische Verfahren gleichfalls verwendet werden, wird aber hier besser durch direkte Anwendung der Arsenlösung (s. o.) ersetzt.

Schwefelwasserstoff und Sulfide, nach der Reaktion: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$; bei verdünnten Lösungen vollständig genau. Ebenso kann die Analyse aller Verbindungen ausgeführt werden, die bei der Zersetzung mit Salzsäure H_2S geben, durch Austreibung desselben und Absorption in Jodlösung.

Arsenige Säure: $As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 4\,HJ$.

Mangandioxyd, andere Superoxyde.

Chlorsäure und Chromsäure, sowie deren Salze, durch Zersetzung mit Salzsäure, Auffangen frei werdenden Chlors in Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Auch eine grosse Anzahl von Restmethoden, bei denen Chromat im Ueberschuss zugesetzt und dieser zurücktitrirt wird.

Auch zur Acidimetrie kann man diese Reaktion verwerthen. Wenn man 1 Aeq. Kaliumjodat mit 5 Aeq. Jodkalium vermischt, so erhält man eine Flüssigkeit von grösster Empfindlichkeit auch gegen die

schwächsten Säuren, wie Essigsäure und selbst Kohlensäure. Das Schema ist:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat oder Arsenit und Stärke bestimmt, so erreicht man die Acidimetrie mit der Genauigkeit der Jodometrie. Auf Grund dieser Reaktion kann man natürlich auch freie Alkalien bestimmen, indem man erst Normalsäure im Ueberschuss zugiebt und dann diesen Ueberschuss wie oben misst. (Gröger, Zsch. angew. Ch. 1890, 353, 385.)

Wenn, wie im vorliegenden Falle, der Jodometrie eine weit grössere Genauigkeit als der Alkalimetrie zugeschrieben wird, so ist dies insofern richtig, als die Jodstärkereaktion weitaus empfindlicher und in die Augen fallender als der Farbenumschlag der alkalimetrischen Indikatoren ist. Aber wenn man die Unsicherheit im Atomgewichte des Jods, dessen Flüchtigkeit und die auch hier genau wie überall wirkenden Unsicherheiten in der Kalibrirung der Messgefässe und der Ablesungen bedenkt, so wird man verstehen, dass schliesslich auch bei der Jodometrie eine Genauigkeit von $\pm\,^1/_{1000}$ des Gesammtbetrages schon als gute Arbeit betrachtet werden kann, also dasselbe, was auch mit Lackmus oder Methylorange bei gehöriger Vorsicht erreicht wird.

Natriumthiosulfatlösung.

(Unterschwefligsaures Natron.)

Man löst für eine $^1/_{10}$ N.-Lösung 24,800 g des reinen krystallisirten Salzes $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$ in gut ausgekochtem Wasser und verdünnt es mit ebensolchem, wieder erkaltetem Wasser auf 1 l.

Reines Thiosulfat erhält man nach Meineke (Chem.-Ztg. 1894, 33), indem man das als „chemischrein“ käufliche Präparat mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und es dann mit starkem Alkohol zu feinem Pulver verreibt. Die breiige Masse wird auf einem Saugfilter mit reinstem Aether ausgewaschen, darauf so lange Luft durchgesaugt, bis der Aether nahezu verdunstet ist, das Salzpulver vom Filter abgenommen und, lose mit Papier bedeckt, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf es in einer dicht schliessenden Glasbüchse aufbewahrt wird. Dieses Salz ist so rein (99,99 Proc.), dass man es zur Urprüfung der Jodlösungen benutzen kann (was von Anderen doch bezweifelt wird).

Hat man eine sonst richtig gestellte Jodlösung, so kann man die Thiosulfatlösung aus gewöhnlichem „reinen“ Salze des Handels darstellen, dann mit der Jodlösung vergleichen und korrigiren.

Eine weitere Kontrole der Thiosulfatlösung, die zugleich als Ur-

prüfung für diese und die Jodlösung dient, kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man stellt sich eine kleine Menge reines und trockenes Jod her, indem man ca. 0,5 g reines Jod mit 0,1 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen auf einem Sandbad oder auf Asbestpappe erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, dann mit einem trockenen Uhrglas bedeckt, den grösseren Theil, aber nicht das Ganze des Jods hineinsublimiren lässt, das Uhrglas mit einem zweiten bedeckt, welches darauf luftdicht passt und mit ihm gewogen ist, und wägt. Dann lässt man die Uhrgläser in eine Lösung von 1 g Jodkalium (frei von jodsaurem Kali, was man dadurch erkennt, dass beim Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu koncentrirten Lösung keine Gelbfärbung eintritt) in 10 g Wasser gleiten, wartet ein wenig bis zur Auflösung des Jods, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titrirt mit der Thiosulfatlösung. Wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titrirt genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in Cubikcentimetern, multiplicirt mit 0,0127 ist gleich dem angewendeten Gewichte von Jod, wenn die Lösung richtig war.

Die Reaktion besteht darin, dass das Thiosulfat in Tetrathionat übergeht, indem das Jod die Hälfte des Natriums herausnimmt:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Das Thiosulfat soll zur sauren Flüssigkeit gesetzt werden, aus der das Jod vollständig ausgeschieden ist, unter beständigem Umrühren, damit nicht bei lokalem Ueberschuss freie Thioschwefelsäure entsteht, die sich in H_2O, SO_2 und S zersetzt, allerdings in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit, sodass eine Gefahr in der Praxis dadurch kaum erwächst.

Da die blaue Jodstärke sich in höherer Temperatur entfärbt, so dürfen schon aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der Flüchtigkeit des Jods, die Titrirungen nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

Meineke (Chem.-Ztg. 16, 1219) stellt chemisch reines Jod zur Urprüfung durch Fällung einer Lösung von gleichen Theilen von Jodkalium und Kaliumjodat mit Schwefelsäure her. Er empfiehlt neuerdings (eb. 1895, 2) das schon früher von C. v. Than (Ztschr. anal. Ch. 16, 477) vorgeschlagene Kaliumbijodat, das sich in vorzüglicher Reinheit im Handel finde und dessen selbst verdünnte Lösung durchaus haltbar sei. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung wie folgt:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 12\,J + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Diese Methode ist ausserordentlich bequem und namentlich zur wiederholten Kontrole der Thiosulfatlösung zu brauchen, aber für genaue

Arbeit darf man sich nicht auf die Reinheit eines gekauften Salzes verlassen und muss vielmehr dieses gerade durch Urprüfung mit reinem Jod (S. 111) kontroliren. Jul. Wagner (Ztschr. angew. Ch. 1898, 951) fand mit käuflichem Kaliumbijodat Fehler von + 1,2 bis — 2,2 Proc. des theoretischen Wirkungswerthes.

Kratschmer (Z. anal. Ch. **24**, 546) empfiehlt Natriumbromat.

Riegler (Ch. Cbl. 1897, I, 1169) will krystallisirte Jodsäure, die man chemisch rein haben kann (?), zu folgender Reaktion benutzen:

$$6\,Na_2S_2O_3 + 6\,HJO_3 = 3\,Na_2S_4O_6 + 5\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O.$$

Das Ende der Reaktion ersieht man durch Blaufärbung von Stärkelösung. Man kann dies auch zur Acidimetrie und Alkalimetrie benutzen. Aber nach Walker ist die obige Reaktion von den Versuchsbedingungen abhängig und daher überhaupt gar nicht brauchbar für Titrirzwecke (Ztschr. f. anorgan. Chem. **16**, 99).

Crismer (Berl. Ber. 1884, 642) stellt (wie schon früher Zulkowsky) die Jodlösung mittels gelbem Kaliumchromat ein, das mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wie folgt reagirt:

$$2\,K_2CrO_4 + 6\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 5\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O.$$

Man darf aber nur in ganz verdünnten Lösungen arbeiten (Crismer empfiehlt $^1/_{100}$ N.-Lösung von K_2CrO_4), weil sonst die Farbe der Chromoxydlösung die Endreaktion mit Jodstärke nicht genau erkennen lässt. Man soll 20 ccm Jodkaliumlösung mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 4) und $^1/_{100}$ Normal-Chromatlösung versetzen und die titrirte Lösung von Natriumthiosulfat zulaufen lassen, bis die braunrothe Farbe in Grüngelb übergegangen ist, dann setzt man Stärkelösung zu und mehr Thiosulfat, bis die dunkelblaue Färbung in „schwaches Azurblau" übergegangen ist.

Zulkowsky findet, dass die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Chromsäure nur in koncentrirter Lösung quantitativ verläuft und auch dann $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde beansprucht; auch sei die Endreaktion schwer zu erkennen. Nach Meineke dagegen (Chem.-Ztg. 1895, 3) verläuft die Reaktion zwischen Kaliumbichromat und Jodkalium sofort und genau, wenn nur Jodkalium und Schwefelsäure in grossem Ueberschuss vorhanden sind. Aber auch er macht auf die Schwierigkeit der Erkennung der Endreaktion aufmerksam, sowie auch auf den Uebelstand, dass über das Atomgewicht des Chroms noch keine absolute Sicherheit besteht. Vgl. auch L. de Koninck und Nihoul (Ztschr. angew. Ch. 1891, 295).

Nach Jul. Wagner (Ztschr. angew. Ch. 1898, 951) geben die meisten zur Abscheidung von Jod aus Jodkalium angewendeten Verbindungen gute Resultate für Titerstellung des Jods, wie Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kaliumbijodat, Natriumbromat, Natriumjodat unter der Voraus-

setzung, dass sie chemisch rein sind, was aber bei Handelswaare oft nicht zutrifft. Leicht rein zu erhalten ist dagegen das Kaliumbichromat, das aber einen um 0,3 Proc. zu hohen Wirkungsgrad giebt, wenn man nicht die Vorsicht anwendet, durch Einleiten von Kohlensäure die Luft aus den Lösungen auszutreiben, die sonst auf HJ in Gegenwart von Chromsäure oxydirend einwirkt.

Zuweilen, vor Allem mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung, wird man auch eine $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung brauchen, die man jedoch immer frisch herstellen muss, da sie sich nicht lange hält. Auch die $^1/_{10}$ N.-Lösung ist nicht unbedingt haltbar. Kohlensäure in Gegenwart von Sauerstoff und Sonnenlicht wirken auf sie ein, wobei auch Mikroorganismen entstehen. Topf (Ztschr. anal. Ch. **26**, 150), der diese Verhältnisse genau untersucht hat, empfiehlt Bereitung der Lösung mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, Aufbewahrung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlichte geschützten Orte und geringem Zusatz von Kaliumkarbonat (nicht Ammoniumkarbonat), was aber den Zusatz von freier Säure zur Jodlösung beim Titriren bedingt; ferner Ueberschichtung mit Petroleumäther in einer Flasche, die mit Kohlensäureabsorptionsvorrichtung gegenüber der Luft versehen ist und aus der man die Lösung mittels eines Hebers entnimmt. Letztere Vorrichtung wird wohl selten angewendet und lieber die Lösung in Zwischenräumen von etwa 2 Monaten durch Urprüfung kontrolirt.

Nach Treadwell kann man sich alle Umständlichkeiten mit Bezug auf Kohlensäurefreiheit etc. bei Bereitung und Aufbewahrung der Thiosulfatlösung ersparen, wenn man diese aus käuflichem „reinen“ Salze mit beliebigem destillirten (auch CO_2-haltigen) Wasser bereitet und mindestens eine Woche stehen lässt, ehe man ihren Titer stellt. Die Kohlensäure hat dann ihre Wirkung gethan, der entsprechende Schwefel hat sich ausgeschieden und die Lösung hält sich von nun an ohne weitere Veränderung.

Rimpton und Chorley (Journ. Chem. Soc. **67**, 315) empfehlen das (sehr schwer lösliche) Baryumthiosulfat für die Jodometrie. Mutnianski (Ztschr. anal. Ch. **36**, 220) hebt hervor, dass eine bei 17,5° C. gesättigte Lösung dieses Salzes genau $^1/_{100}$ normal ist.

Arsenlösung.

Eine alkalische Lösung von arseniger Säure ist ganz unempfindlich gegen Sauerstoff, reagirt aber mit Chlor wie folgt:

$$As_2O_3 + 4\,Cl + 5\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_3AsO_4.$$

Brom oder Jod wirken in alkalischen Lösungen ebenso, am besten in Gegenwart von Ammoniumkarbonat. Man kann deshalb in sehr vielen

Fällen die Arsenlösung an Stelle von Thiosulfat zusammen mit Jodlösung gebrauchen, wobei sie vor der Thiosulfatlösung den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit besitzt. Ihre Hauptverwendung ist allerdings die zur Bestimmung des „bleichenden Chlors" in Chlorkalk und alkalischen Hypochloriten, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier angezeigt wird (s. bei Chlorkalk).

Man verwendet zur Herstellung dieser Lösung käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft (dies ist sehr nothwendig!), ob sie beim Sublimiren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3, das leichter flüchtig ist) giebt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Vor dem Gebrauche lässt man das Pulver einige Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaassregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppeltkohlensauren Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bikarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,00355 g Chlor oder 0,0127 g Jod pro Kubikcentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch kontroliren, was man namentlich bei Bereitung grösserer Mengen nicht verabsäumen sollte, mit Hilfe von reinem Jod, genau wie dies S. 111 für Thiosulfat beschrieben ist.

Silberlösung und Rhodanlösung.

Die Silberlösung wird zur Bestimmung von Chloriden durch Ausfällung von AgCl unter Benutzung von gelbem Kaliumchromat oder von Kaliumarseniat als Indikator verwendet, da wo es nicht auf äusserste Genauigkeit, sondern auf schnelle Arbeit ankommt, ferner zur Bestimmung von Cyanid. Ihre Darstellung ist äusserst einfach, da das krystallisirte Silbernitrat chemisch rein und trocken im Handel vorkommt und nur zur Vorsicht vor der Abwägung im Exsikkator aufbewahrt werden muss. Man erhält eine $^1/_{10}$ N.-Lösung durch Auflösen von 17,00 g Silbernitrat zu einem Liter; jedes ccm zeigt dann 0,00355 g Cl, 0,00365 g HCl, 0,00585 g NaCl etc. an.

Zuweilen zieht man eine Lösung vor, die direkt 0,001 g NaCl pro ccm anzeigt; man bereitet sie durch Auflösen von 2,906 g Silbernitrat zu einem Liter.

Um diese (von F. Mohr herstammende) Methode auszuführen,

darf man nie in saurer Lösung arbeiten. Wenn die Lösung sauer ist, so setzt man Natriumkarbonat zu, wovon ein geringer Ueberschuss nichts schadet, während der geringste Ueberschuss von Säure die Reaktion stört. Man lässt in die chloridhaltige Flüssigkeit, der man 4—5 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von gelbem Kaliumchromat zugesetzt hat, die Silberlösung unter tüchtigem Umrühren zulaufen, bis der Anfangs weisse Niederschlag eine beim Rühren nicht mehr verschwindende röthliche Farbe angenommen hat, die man bei künstlicher Beleuchtung sogar besser als bei Tageslicht sieht, weil dann das Gelb der Lösung, aber nicht das Roth des Niederschlages verschwindet. Man braucht allerdings einen Ueberschuss von etwa 0,2 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, den man von der verbrauchten Menge abziehen muss. Wenn man arsensaures Natron als Indikator anwendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektion für Mehrverbrauch nicht am Platze. Einen überstürzten Versuch kann man durch Zusatz von $^1/_{10}$ N.-Chlornatriumlösung korrigiren.

Bei dem Verfahren von Volhard (Ann. **190**, 49) kann man in saurer Lösung arbeiten. Man braucht dazu ausser der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung eine Lösung von Rhodanammonium, die man durch Auflösen von 7,5—8 g des (immer feuchten) Salzes zu einem Liter und genaues Einstellen auf die Silberlösung erhält. Einmal eingestellt, ist der Titer vollkommen beständig. Als Indikator dient eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Eisenammoniumsulfat (Eisenalaun), von der man 5 ccm zu 200—300 der zu titrirenden Flüssigkeit setzt. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der Silberlösung mit 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung zu und, falls dadurch eine Färbung entsteht, so viel Salpetersäure, bis diese verschwindet. Nun lässt man die Rhodanlösung unter Umrühren einlaufen; das Auftreten einer hellbraunen Farbe zeigt das Ende der Reaktion, was durch das Zusammenballen des Rhodansilbers leicht zu sehen ist. Henriques hebt hervor, dass man immer die Rhodanlösung zur Silberlösung laufen lassen muss, nicht umgekehrt. Nachdem die so geprüfte Rhodanlösung in derselben Weise, wie es S. 100 beim Chamäleon beschrieben ist, korrigirt und in eine $^1/_{10}$ N.-Lösung umgewandelt ist, dient sie zur Chlorbestimmung wie folgt. Man setzt zu der zu analysirenden Lösung so viel von der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, bis alles Chlor als AgCl ausgefällt ist und noch ein Ueberschuss von Silberlösung vorhanden ist, den man nun nach Zusatz von Eisenalaun durch die $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitrirt. Die Differenz zwischen der verbrauchten Silberlösung und Rhodanlösung zeigt das Chloridchlor.

Gasvolumetrie.

Hierunter verstehen wir, im Gegensatz zur Gasanalyse, solche Operationen, bei denen ein Bestandtheil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwickelung und Messung eines Gases bestimmt wird. Das betreffende Gas wird in den meisten Fällen von dem der Analyse unterworfenen Körper selbst abgegeben, wie Kohlensäure im Kalkstein, Stickstoff in Ammoniaksalzen, Stickoxyd in Nitraten, Sauerstoff in Superoxyden; doch kommt es vor, dass ein Theil desselben (bei Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. die Hälfte) von einem zugesetzten Reagens herstammt, und es kommen auch Fälle vor, wo dies ganz und gar der Fall ist (Werthbestimmung des Zinkstaubs durch den aus Wasser entwickelten Wasserstoff).

Zuweilen wird gar nicht das entwickelte Gas selbst, sondern eine diesem gleiche, von ihm verdrängte Luftmenge gemessen.

An dieser Stelle werden nur einige wenige der für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate und Verfahren beschrieben, nämlich solche, welche sich für eine Reihe verschiedener Zwecke und in sehr vielen Laboratorien eingeführt haben. Apparate, die entweder überhaupt nur für einen Specialzweck konstruirt sind oder nur in ganz bestimmten Industrien angewendet werden, finden ihren Platz in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes.

Das Azotometer.

Dieses von Knop (Chem. Cbl. 1860, 244; Zsch. anal. Ch. **9**, 225; **14**, 247) erfundene und von Anderen, besonders Wagner (Zsch. anal. Ch. **13**, 383 und **15**, 250) verbesserte Instrument war ursprünglich nur zur Bestimmung von Ammoniak durch Behandlung von dessen Salzen mit Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff frei wird, construirt, kann aber auch für andere gasvolumetrische Arbeiten benutzt werden, bei denen eine Messung über Wasser vorgenommen werden kann. Hierzu ist es namentlich von A. Baumann und seinen Schülern seit 1890 mehrfach vorgeschlagen worden.

A (Fig. 39) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge[1]) dienendes Zersetzungsgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen

[1]) Bereituug derselben: 100 Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Die Bromlauge wird in gut verschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt.

a festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das grosse Glasgefäss *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das Entwicklungsgefäss vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden

Fig. 39.

Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen Deckel die kommunicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr genau bestimmen, vorausgesetzt, dass man genau nach der Vorschrift

arbeitet, welche P. Wagner[1]) giebt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittels eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahnes *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Kommunikation bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von dem Inhalte des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlicher Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der nachfolgenden Dietrich'schen Tabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

---

[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877 S. 161.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

Entwickeltes Stickgas	22 ccm
Temperatur	16°
Barometerstand . . .	756 mm

so sind nach Dietrich's Tabelle I in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff, und beträgt das Gewicht von

Fig. 40.

1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 + 0,58) = 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

Lunge[1]) hat gezeigt, dass es ganz unnöthig ist, zur Korrektion der „Absorption des Stickstoffes" in der Bromnatronlauge (in Wirklichkeit für die Unvollständigkeit der Reaktion) sich der Dietrich'schen Tabellen zu bedienen; vielmehr genügt ein Zusatz von 2,5 Proc. zu dem Betrage der

[1]) Chem. Ind. 1885, 165.

I. Dietrich's Tabelle für die

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem Entwickelung von 1

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte

in Milligramm bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15663
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14620
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Absorption des Stickgases

pecif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer
bis 100 ccm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

eines Kubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
1·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
1·17014	1·17332	1·17650	1·17968	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
1·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
1·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
1·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
1·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
1·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
1·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16365	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
1·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
1·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
1·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·13999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
1·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
1·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
1·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
1·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	2·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
1·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

Temperatur nach Celsius.

abgelesenen Zahl. Man braucht also, um diesen Zusatz ein für allemal anzubringen, nur für jedes ccm des auf 0° und 760 mm (trocken) reducirten Gases je 0,001561 g NH_3 zu rechnen.

A. Baumann empfiehlt technischen Laboratorien folgende Vereinfachung des Wagner'schen Azotometers, die ohne Weiteres verständlich ist. Das Messrohr wird hier durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Messapparat mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es rathsam, sich gleich 2 oder 3 solcher einfacher Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nöthige Temperaturausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen. (Siehe Fig. 40 S. 119.)

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwickelungsgefäss und Messrohr während der ganzen Dauer des Versuches zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwickelungsgefässes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluss aus, besonders bei Entwickelung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwickelung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 Proc. der gesammten Gasmenge hervorgerufen wird (Baumann loc. cit.).

Das Nitrometer.

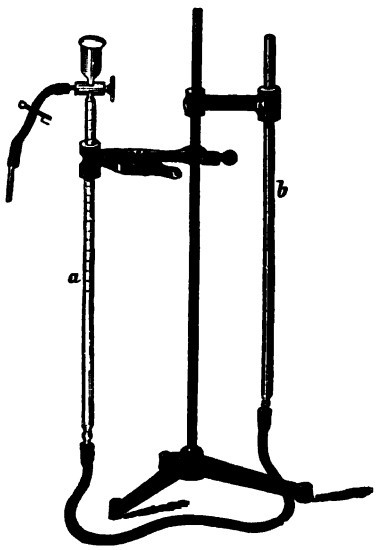
Diesen Namen hat Lunge[1]) dem von ihm ursprünglich zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs erfundenen Apparate gegeben, durch welchen das von W. Crum schon lange vorher angegebene, aber wegen der Schwierigkeit seiner Ausführung mit den bis dahin bekannten Mitteln fast ganz unbeachtet gebliebene Verfahren zu obigem Zwecke erst zugänglich und allgemein verbreitet worden ist. Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, dass dieser Apparat auch für eine Menge von anderen Zwecken dienlich und sehr bequem ist, bei denen das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; endlich hat der Erfinder auch die ursprüngliche Crum'sche Reaktion in ein anderes Gefäss verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur

[1]) Berl. Ber. **11** (1878), 434. Tabellen dafür: Dingl. pol. J. **231**, 522. Verbesserungen in Lunge's Handb. d. Sodaind. 1. Aufl. II, 932. Chem. Ind. 1881, 346, eb. 1886, 273 (für Sprengstoffe), Berl. Ber. 1888, 376. Anwendung für Dynamite Dingl. Journ. **245** (1882), 171. Neue Anwendungen: Chem. Ind. 1885, 161. Berl. Ber. 18, 1878, 2030.

Messung gebracht. Hieraus und aus sonstigen Umständen hat sich im Laufe der Zeit eine Anzahl von Abänderungen ergeben, über die in dem Literaturverzeichnisse S. 122 die Quellen angegeben sind. Später hat dann Lunge aus dem Nitrometer das „Gasvolumeter" herausgebildet, das wir weiter unten besonders beschreiben wollen.

Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, dass es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulirenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrathe von Quecksilber gestattet; zweitens dem, dass es sich ebenso gut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefässe entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es lässt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski etc.).

Fig. 41.



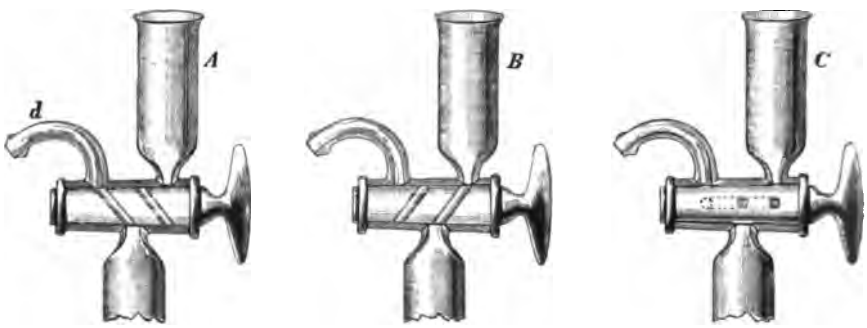
Böckmann (3. Aufl. I, 63—64) sagt darüber:

„Ein ausserordentlich werthvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunge's Nitrometer in seinen verschiedenen Modifikationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen, noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiss."

Das Nitrometer in seiner ursprünglichen Gestalt, wie es noch heut in sehr vielen Laboratorien zur Untersuchung der „Nitrose" der Schwefelsäurefabriken und für viele andere Zwecke im Gebrauche ist, zeigt Fig. 41. *a* ist ein 50 ccm haltendes, unten verjüngtes Rohr, das in

$^1/_{10}$ ccm eingetheilt ist. Die Theilung beginnt gleich unter dem Dreiweghahn, welcher das Rohr oben abschliesst. Dieser Hahn kann entweder eine senkrechte und eine axiale Bohrung haben, wie bei den Winkler'schen oder Bunte'schen Gasbüretten, oder aber es ist ein Friedrichs'scher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 42 in seinen drei Stellungen zeigt. (Die letzteren schliessen viel dichter, sind bedeutend leichter zu manipuliren als die ersteren und werden den ersteren bei den neueren Instrumenten vorgezogen.) Ueber dem Hahn erhebt sich dann noch ein Becher und ein seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die axiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommunicirt der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

Fig. 42.



Das Gasmessrohr *a* ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem „Niveaurohr" *b* (Fig. 41) verbunden. Letzteres ist ein einfaches, cylindrisches, unten zur Anbringung des Gummischlauches verengtes Gasrohr vom gleichen Durchmesser wie das Gasmessrohr. Beide Röhren sind in Klammern verschiebbar; die für *a* dienende ist durch eine Feder augenblicklich zu öffnen und zu schliessen.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfliesst, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen, stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so dass keine seiner Bohrungen in Thätigkeit tritt.

Nun lässt man aus einer in Hundertstel getheilten 1 ccm-Pipette

die Nitrose in den Glasbecher einfliessen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so dass die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, giesst 2—3 ccm reine von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält (mit Vorsicht, damit nicht die Säure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt) und plötzlich aufrichtet, so dass sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, dass das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, um die Säureschicht in *a* zu kompensiren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf $6^1/_2$ mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst vornehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und der Schaum sich gesetzt hat. Man liest dann das gebildete Volumen Stickoxyd ab, ebenso die Temperatur eines dicht daneben hängenden Thermometers und den Barometerstand.

Um sich zu überzeugen, dass man keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet man den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt es, so war zu viel Druck gewesen und man müsste die frühere Ablesung etwas vergrössern; fällt es, so müsste man etwas abziehen, also stets im umgekehrten Sinne der Niveau-Aenderung. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig Säure in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in das Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei geschickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann man den Versuch dann noch korrigiren.

Nach Beendigung desselben senkt man erst das Messrohr *a*, damit beim Oeffnen keine Luft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas hinaus und sämmtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, dass die Säure aus der axialen Bohrung desselben oder dem Seitenröhrchen *d* (Fig. 42) in ein untergehaltenes Gläschen abfliesst; den letzten Rest saugt man durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muss stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schliesst, was ohne Einfetten (am besten mit Vaselin) kaum der Fall sein wird. Es darf kein Fett in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure".)

Ganz ähnlich verfährt man bei der Analyse von wasserlöslichen Nitraten oder Nitriten zur Ermittelung des Gesammtstickstoffgehaltes, wie es bei der Analyse des Natronsalpeters genauer beschrieben werden wird. In diesen Fällen, also bei wasserlöslichen festen Substanzen, bringt man die abgewogene Substanz in den Becher, löst sie darin in einer sehr geringen Menge Wasser, saugt die Lösung in das Rohr *a* ein, spült mit koncentrirter Schwefelsäure nach und verfährt dann wie oben.

Fig. 44.

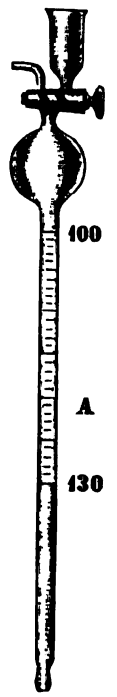


Fig. 43.

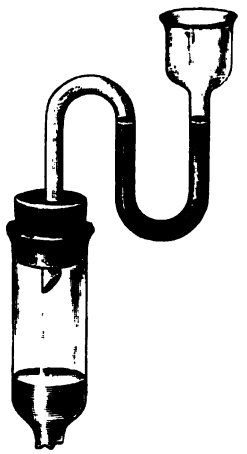
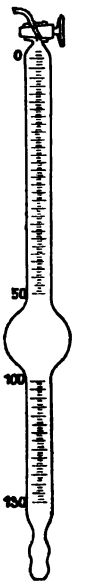


Fig. 45.



Zur Analyse von in Wasser unlöslichen, aber in koncentrirter Schwefelsäure löslichen Nitraten, vor allem der Dynamite und der Pyroxyline (für welchen Zweck wohl das Nitrometer heut ganz allgemein angewendet wird), wird die Lösung der Substanz in Schwefelsäure ebenfalls in dem Becherchen über dem Hahne vorgenommen. Um dabei einen Verlust an etwa entweichenden nitrosen Dämpfen zu vermeiden, bedient man sich statt aller sonst vorgeschlagenen, ganz unnützen Vorrichtungen der einfachen, von Lunge in Chem. Ind. 1886, 274 angegebenen, Fig. 43. Man verschliesst nämlich den Becher des Nitrometers

durch einen Kautschukpfropf, durch den ein oben in einen kleinen Trichter endigendes S-Rohr geht. Die Substanz kommt in den Becher; dann setzt man den Pfropf auf und giesst durch das Trichterchen koncentrirte Schwefelsäure zu, von der natürlich die untere Biegung des S-Rohres erfüllt bleibt. Sollten dann nitrose Dämpfe entstehen, so werden diese durch den Säureverschluss zurückgehalten, und beim Einsaugen der Lösung wird die im S-Rohre enthaltene Säure von selbst nachfliessen.

Es kommt gar nicht darauf an, ob ein unlösliches Pulver (wie Guhr bei Dynamit) oder etwas ungelöster Salpeter u. dgl. vorhanden ist, da diese doch mit in das Gasrohr eingesaugt werden. Bei Pyroxylin wartet man aber besser die vollständige Lösung im Becher ab.

Man kann die Analyse der Nitrate und Salpetersäureester (Nitroglycerin, Nitrocellulose) ganz gut in den Fig. 41 gezeigten Instrumenten vornehmen, jedoch nicht mit einem sehr hohen Grade von Genauigkeit, da darin höchstens 40 ccm Gas zur Messung kommen können. Durch eine von Lunge angegebene Modifikation, das „Nitrometer für Salpeter" Fig. 44, lässt sich aber auch für diese Zwecke eine von den besten anderweitigen Methoden nicht zu übertreffende Genauigkeit von 0,1 Proc. erreichen. Hier ist, um einen viel grösseren Gasraum zu gewinnen, ohne das Instrument unbequem lang zu machen, unter dem Hahne eine fast 100 ccm fassende Kugel angebracht; die Theilung beginnt unter derselben bei 100 ccm und setzt sich bis 150 ccm fort.

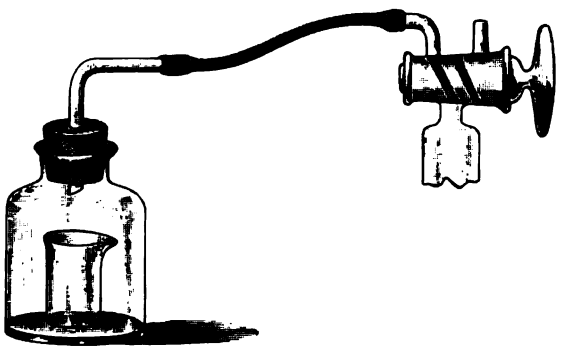
Endlich zeigt Fig. 45 eine Form des Nitrometers, die für beide Zwecke dienen kann, nämlich um kleinere (bei Nitrose u. dgl.) oder auch grössere Gasmengen mit einem und demselben Instrumente bewältigen zu können. Da diese Form nicht so kurz wie die in Fig. 41 u. 44 gezeigte gemacht werden kann, so eignet sie sich nicht so gut für zum Schütteln bestimmte Instrumente, wie für solche mit Anhängefläschchen oder für Gasvolumeter (s. u.).

Wenn man die Zersetzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Verbindungen mit Quecksilber und Schwefelsäure im Gasmessrohre selbst durch Schütteln desselben vornimmt, so bleibt natürlich das Gas durch eine Schicht Schwefelsäure vom Quecksilber getrennt. Dies macht einen gewissen Kunstgriff bis zur Einstellung des Niveaus nothwendig, um die Säureschicht durch eine entsprechende Quecksilberhöhe zu balanciren (S. 125). Unter gewöhnlichen Umständen macht das, namentlich bei Nitrose, keine Schwierigkeit. Aber bei Zersetzung grösserer Mengen bildet sich manchmal viel Schaum; bei unvermeidlicher Verdünnung mit Wasser scheidet sich Quecksilbersulfat aus; bei Dynamit bleibt das Guhrmehl oben schwimmend u. s. w. Alles dies macht die genaue Einstellung und Ablesung mehr oder weniger unsicher und ungenau. In solchen

Fällen, also z. B. bei der Analyse von Salpeter und von Sprengstoffen, empfiehlt sich daher die Anwendung eines besonderen Schüttelgefässes mit eigenem Niveaurohr, wie wir sie beim Gasvolumeter kennen lernen werden. Dann wird das Gas im Gasmessrohr immer durch eine blanke Quecksilberkuppe abgesperrt und kann die Einstellung und Ablesung mit grösster Schärfe geschehen.

Dasselbe gilt von allen den Arten der Analyse, bei denen das Nitrometer mit Anhängefläschchen gebraucht wird, wie es Fig. 46 zeigt. Die Analyse gestaltet sich dann ganz wie eine solche im Azotometer. Die zu zersetzende Substanz kommt in den äusseren Raum, das die Zersetzung bewirkende Reagens in das am Boden des Fläschchens angeschmolzene innere Cylinderchen (nicht umgekehrt!). Nach Aufsetzen des Korkes verbindet man mit dem Dreiweghahn. Schon vorher ist

Fig. 46.



durch Heben des Niveaurohres das Quecksilber bis an den Hahn getrieben worden; es wird aber nochmals durch Lüften des Stopfens dafür gesorgt, dass im Fläschchen kein Ueberdruck vorhanden ist, und das Niveaurohr wird so gestellt, dass das Quecksilber wieder bis 0 steht. Jetzt öffnet man den Hahn nach dem Fläschchen hin und bringt, ohne dieses mit der Hand zu erwärmen, durch Neigen den Inhalt des Cylinderchens zum Ausfliessen in den äusseren Raum. Die jetzt eintretende Gasentwicklung wird durch Schütteln, immer ohne Erwärmung durch die Hand etc., befördert; eventuell wird eine eintretende Erwärmung (z. B. bei der Bromnatron-Methode) durch vorheriges und nachheriges Einstellen des Fläschchens in Wasser von der Zimmertemperatur beseitigt. Sowie das Quecksilber im Messrohre sinkt, senkt man auch das Niveaurohr, um keinen unnöthigen Druck auszuüben; gegen das Ende des Processes kann sogar ein starkes Senken des Niveaurohres zur besseren Austreibung des Gases durch die entsprechende

Luftverdünnung von Vortheil sein. Zuletzt, immer in der Voraussetzung, dass die Endtemperatur gleich der Anfangstemperatur ist, also das ursprünglich im Fläschchen vorhandene Luftvolum dasselbe geblieben ist, stellt man das Quecksilber in beiden Röhren auf genau gleiche Höhe und liest nun das Gasvolum ab, gleichzeitig auch Thermometer und Barometer.

Bei der Reduktion auf 760 mm Druck übersehe man nicht, dass hier nicht, wie bei den eigentlichen nitrometrischen Arbeiten, das Gas trocken, sondern feucht gemessen wird. Da es stets aus verdünnten Flüssigkeiten entwickelt wird, so kann die Spannung des Wasserdampfes, die man vom Barometerstande in Abzug bringt, wie diejenige aus Wasser selbst gesetzt werden.

Die Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand erfolgt am schnellsten durch die von Lunge grade für den Gebrauch des Nitrometers berechneten Tabellen VI—VIII, die diesem Werke beigegeben sind; sonst durch Umkehrung der S. 132 gegebenen Formeln. Für den Gebrauch im Laboratorium empfiehlt sich die Plakatform dieser Tabellen (erschienen bei Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897).

Von den ausserordentlich zahlreichen Anwendungen, welche man von dieser Form des Nitrometers machen kann, ist die zur Titerstellung von Chamäleonlösungen schon S. 103 beschrieben worden; viele andere werden in späteren Theilen dieses Werkes vorkommen. Hier sei nur beispielsweise erwähnt: die Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, der salpetrigen Säure (Riegler, Z. anal. Ch. 36, 665) durch Wasserstoffsuperoxyd und die des Wasserstoffsuperoxyds selbst; die Bestimmung der Kohlensäure in Karbonaten (besser nach Lunge und Marchlewski, s. u.), die des Stickstoffs in Ammoniaksalzen und im Harnstoff (Ureometer) sowie in Diazoverbindungen; Kontrole des Titers von Säuren durch Entwickelung von Kohlensäure aus Karbonaten; Werthbestimmung des Zinkstaubs; Untersuchung der Chromate (nach A. Baumann, Z. angew. Ch. 1891, 135; vgl. das. S. 198, 339, 392). Titerstellung von Jodlösungen (oben S. 107), mit verschiedenen daraus sich ergebenden Folgerungen (Z. angew. Ch. 1891, 203, 328, 450).

Das Nitrometer kann auch als Absorptiometer dienen (Chem. Ind. 1885, 162), sowie als Reduktionsapparat für Gase auf 0° und 760 mm (ebendas. S. 163), was freilich durch das Gasvolumeter (s. u.) entbehrlich wird, und zu den meisten gasanalytischen Arbeiten (eb. S. 169), sowie zur Austreibung und Analyse von in Wasser etc. gelösten Gasen (eb. S. 170 u. Zsch. f. anal. Chemie 25, 309).

Das Gasvolumeter[1]).

Diesen Namen hat Lunge einem Apparate gegeben, durch den es zum ersten Male möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolums auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trocknen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine in weniger als einer Minute auszuführende, mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolume bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volum, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zu Grunde liegende Idee ist folgende: Wenn man mittels eines „Niveaurohres" ein bekanntes Luftvolum unter solchen Druck versetzt, dass es dasselbe Volum einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolum ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Luftdrucke 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, dass das bekannte Volum im „Reduktionsrohr" auf die Normalien reducirt wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres derselbe Druck auch auf das Gasmessrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre" steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaassen zusammen. Mittels eines Dreischenkelrohres (Fig. 47) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren mit einander verbunden, welche in Klammern eines Stativs senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmessrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmessapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sogen. Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Theilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm fasst und darunter im cylindrischen Theile noch 30—40 ccm in $^1/_{10}$ getheilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber

[1]) Lunge, Berl. Ber. 1890, 440; 1895, 3157; Z. angew. Ch. 1890, 139; 1891, 197, 410; 1892, 677.

auf diesen Theilstrich einstellt und den oberen Hahn schliesst. Wenn dieser Hahn luftdicht schliesst, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0^0 und 760 mm besorgt. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Fig. 47.

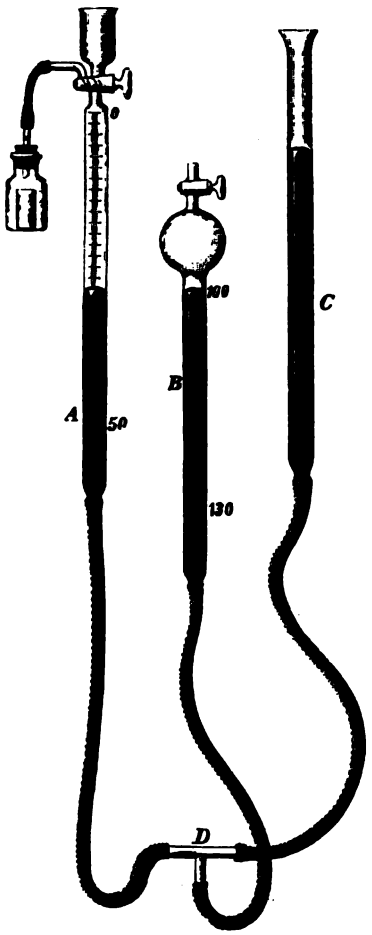


Fig. 48.

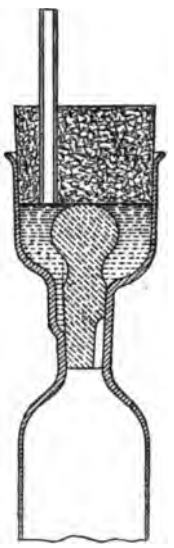
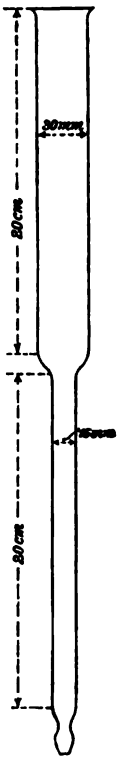


Fig. 49.



Die hier gezeichnete Form des Reduktionsrohres hat Lunge später mit einer anderen vertauscht. Die obere Kugel wird, um die Gasräume möglichst parallel mit einander zu bringen, durch ein cylindrisches Gefäss ersetzt. Ein einfacher Hahn, sowie eine ein für allemal zugeschmolzene Kapillare bringen gewisse Uebelstände mit sich, welche durch die in Fig. 48 gezeigte Konstruktion des „Becherhahns“ vermieden sind. Der obere Verschluss des Rohres wird durch einen Glasstopfen mit halber

Längsrinne gebildet, der eine Rinne in der anderen Hälfte des Halses entspricht, so dass durch eine kleine Drehung des Stopfens ein Luftkanal geöffnet oder geschlossen werden kann. Darüber wird nun Quecksilber gegossen, wodurch ein vollkommener, dauernder, auch extremen Saugungen und Drucken widerstehender Verschluss erreicht wird. Der Becher ist oben mit einem Kork verschlossen, der auf den Stopfen drückt und den man, um sich vor Störungen zu sichern, festbinden und ansiegeln kann. Ein darin stehendes Glasröhrchen gestattet dem Quecksilber sich auszudehnen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass dieser Verschluss jahrelang vollkommen dicht hält; wenn der Glasstopfen vorher mit Vaselin eingefettet war, so kann man ihn auch dann leicht wieder öffnen, falls aus irgend einem Grunde eine Neueinstellung erforderlich wäre.

Dem Niveaurohre, *C*, wird neuerdings die aus Fig. 49 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmessrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muss man umgekehrt ein Tröpfchen konc. Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen. Selbstredend wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes = f von dem Barometerstand abgezogen.

$$\frac{(273 + t)\ 760}{273\ (B)} = \text{Formel für trockene Gase.}$$

$$\frac{(273 + t)\ 760}{273\ (B - f)} = \text{Formel für feuchte Gase.}$$

Um das Reduktionsrohr ein für allemal einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach den obigen Formeln (oder aus den Tabellen), welchen Raum 100 ccm von 0° und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur t und dem heutigen Drucke B einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht. (f bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t). Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf die wie oben berechnete Grösse ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schliesst man den Hahn, giesst Quecksilber in den Becher, setzt den Korkstopfen auf und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht immer für den entgegengesetzten Fall an-

wenden. Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre vergleichen, so muss man die Luft in dem letzteren nicht auf den Punkt 100, sondern weniger komprimiren, im umgekehrten Falle mehr. Das Wieviel wird durch die Wasserdampftension bei der Aussentemperatur gegeben. Ist diese z. B. 20°, so beträgt die Tension 17 mm. Man stellt dann, um ein trockenes Gas mit einem feuchten Reduktionsrohre zu messen, das letztere nicht auf 100, sondern auf einen 17 mm unter dieser Marke liegenden Punkt. Wenn der verengerte Theil des Rohres eine Lichtweite von annähernd 11,3 mm hat[1]), so wird jeder $^1/_{10}$ ccm-Theilstrich gerade 1 mm vom anderen entfernt sein; dann braucht man, statt einen Maassstab anzulegen, nur auf den Theilstrich für $100 + {}^{17}/_{10} =$ 101,7 ccm einzustellen. Um dies auch in der umgekehrten Richtung thun zu können, fängt die Theilung schon bei 95 ccm an.

Noch einfacher ist es, wenn man, um trockene Gase mit einem feuchten Rohre zu vergleichen, das Gas im Gasmessungsrohre durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser anfeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann aber bei einigermaassen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens koncentrirter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, dass sie über den Quecksilbermeniskus hervorragt.

Die Vorschläge von Lunge[2]) und Rey[3]) zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, dass die Zusammenstellung des Instrumentes damit grösseren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren *A*, *B*, *C*, (Fig. 47) sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äussere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch' dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er lässt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dass sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäss dann cylindrisch sein muss) mit Wassermänteln versehen und muss dann entsprechend grössere Klammern nehmen; doch ist dies für technische

[1]) Man kann dies leicht erreichen, und bei den Desaga'schen Röhren wird es eingehalten.

[2]) Z. angew. Ch. 1890, 228.

[3]) ebendaselbst S. 229.

Analysen durchaus nicht nöthig, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstössen ungleiche Temperaturen haben werden und die ziemlich grosse Quecksilbermasse sehr zum schnellen Ausgleich aller Temperaturunterschiede beiträgt.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung des Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei dem Azotometer, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muss man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliesst, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dass die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, dass die Ablesung des Volums anzeigt, wie viel Raum sie im trockenen Zustande bei 0^0 und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äusserst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, dass in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Federklammern in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmässig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Dass man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen durch Visiren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visirlineal mit Libelle[1]) oder sonst wie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende

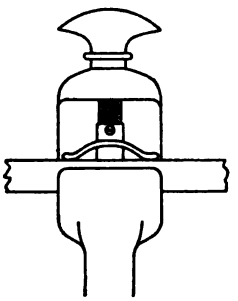
[1]) Ein solches beschreibt Lunge in Berl. Ber. 1891, 3948.

Federklammern anwendet. Zudem versagen dieselben mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Uebelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 50 und 51 gezeigt ist.

An einer gusseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes zu fassende) Reduktionsrohr und eine grössere *b* für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 51 in grösserem Maassstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten[1]). Durch diese Gabelklammer wird nun das Reduktionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmessrohre, stellt das

Fig. 50.

Fig. 51.



Niveaurohr in seiner Klammer *b* so, dass das Quecksilber im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reduktionsrohr und im Gasmessrohr aufeinander einstehen. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

In solchen Fällen, wo in das Gasmessrohr ausser dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muss auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Theilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmessrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spec. Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, dass das Quecksilber im

[1]) Solche Doppelklammern liefert u. A. C. Desaga in Heidelberg und J. F. Meyer, Hirschengraben 7, Zürich.

Reduktionsrohr auf 100, im Gasmessrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensirt.

Es ist nun ohne Weiteres klar, dass bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Reduktionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reducirten Zustande abgelesen. Nur muss man, wie S. 132 bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reduktionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

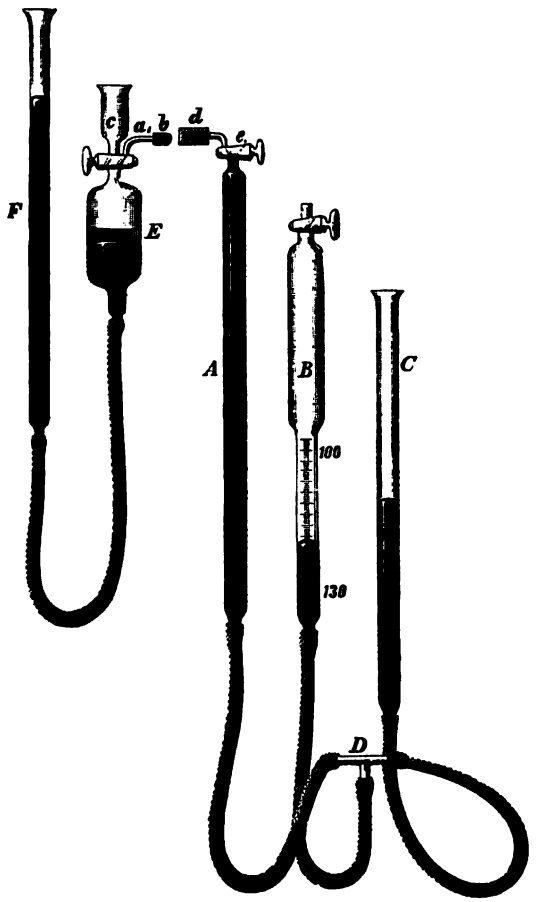
Das Gasmessrohr kann jede beliebige der S. 123 u. 127 beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängefläschchen" (S. 128) vorzunehmenden Operationen, und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduirten Reaktions- oder Schüttelgefässes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird.

Fig. 52 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 47, S. 131. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose u. s. w. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäss, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäss *E* ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel'sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dass das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschliesst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaktion durch Schütteln und lässt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, dass es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Ueber dieses stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* so weit ein, dass es mit *d* zusammenstösst. Nun hebt man *F* und senkt man *C* (wie in der Figur), und öffnet erst den einen, dann

den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliesst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch und *B* zugleich auf den Theilstrich 100. Dieses Verfahren

Fig. 52



gewährt nicht nur den Vortheil, dass man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäss *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, dass die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luft-

bläschen zurückbleiben, die übrigens kaum je merkliche Fehler verursachen werden. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche mit Anhängefläschchen, oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten u. s. w., je nach dem speciellen Gebrauche des Apparates. Am empfehlenswerthesten ist die in Fig. 45, S. 126 gezeigte Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Eintheilung oberhalb und unterhalb derselben.

Man ist der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefässes überhoben, das Gasmessrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefässe" besitzt, deren Inhalt nach dem Schütteln dem Erkalten zur späteren Messung im Gasvolumeter überlassen wird, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefässe vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird wie in Fig. 43, S. 126 der Trichter des Reaktionsgefässes mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluss (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Ausserordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von Lunge in Ztschr. angew. Ch. 1892, 678 beschriebene mechanische Stativ, welches weiter unten in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter" gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Arbeit des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von Lunge für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen (Berl. Ber. 1890, 446) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung (eb. 1891, 729) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte sich täglich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Messrohr statt der Eintheilung in ccm, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Procente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,254 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,798 ccm in $^1/_{10}$ getheilt anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die

azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Eintheilung annehmen, oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,523 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,657 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 Proc. N, im zweiten Falle 0,5 Proc. NH_3 direkt an. Beim Gebrauch des Azotometers müsste man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass zu den bei der Reaktion mit Bromnatron erhaltenen Kubikcentimetern Gas 2,5 Procente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung („Stickstoffabsorption") noch hinzuzuzählen sind und dass bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,285 mg Ammoniakstickstoff oder 1,561 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1285 bez. 0,1561 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 Proc. N bez. NH_3 anzeigen soll.

Für Bestimmung von Calciumkarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,966 mg CO_2 oder 4,468 mg $CaCO_3$. Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Theilstrich 1 mg $CaCO_3$ anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,224 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedes Mal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Theilstrich 0,2 Proc. $CaCO_3$. (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwickelungsflüssigkeit muss natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwickelungsapparates ausgeschlossen ist.)

Eine solche specielle Eintheilung ist jedoch ganz unnöthig, wenn man die in der folgenden Tabelle angeführten Gewichtsmengen zur Analyse verwendet.

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche schon jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte giebt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz" (Spalte 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des entwickelten, auf 0° und 760 mm reducirten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so giebt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprocente der wirksamen Substanz direkt an. In manchen Fällen wird und muss man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5 bez. 0,1 Proc. u. s. w. anzeigt.

Tabelle

zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz.

1	2	3	4	5
Bezeichnung der analysirten Substanz	Wirksamer Bestandtheil	Analysen-Methode	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandtheil
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,254
Ammoniaksalze	do.	durch Bromnatron (Azotometer)	N	1,285[1])
do.	Ammoniak	do.	N	1,561[1])
Harn	Harnstoff	do.	N	2,952[1])
Knochenkohle, Mergel etc.	Kohlensäure	Zersetzung m. HCl	CO_2	1,966
do.	Calciumkarbonat	do.	CO_2	4,468
Braunstein	Mangandioxyd	durch H_2O_2	O	3,897
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1,5835
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0,715
Chilisalpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3,805
Nitrose	N_2O_3	do.	NO	1,701
do.	HNO_3	do.	NO	2,820
do.	Salpetersäure 36° Bé.	do.	NO	5,330
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3,805
Nitroglycerin, Dynamit etc.	Trinitroglycerin	do.	NO	3,387
do.	Stickstoff	do.	NO	0,6267
Nitrocellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0,6267

Das Gasvolumeter und seine einzelnen Theile sind u. A. von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

Japp (Journ. Chem. Soc. 1891, **59**, 894, vgl. Lunge, Berl. Ber. 1891, 1656 u. 3491) zeigt, dass man ohne besondere Eintheilung des Gasmessrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen der Art machen kann, dass sie unmittelbar die Gewichte des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (cylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muss also auf 25,0 komprimiren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduciren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,001256 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm $0{,}001256 \times 25 = 0{,}0314$ g. Wenn man nun vor der Ablesung das Re-

[1]) Hier ist schon die Korrektion für die sogenannte „Absorption" des Stickstoffes (d. h. Unvollständigkeit der Reaktion) angebracht. Sie beträgt 2,5 Proc. bei den Ammoniaksalzen und 9 Proc. bei Harnstoff.

duktionsrohr auf 31,4 ccm stellt, so wird jedes ccm im Gasmessrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

Nach Lunge (Berl. Ber. 1892, 3162) wird bei diesem Vorschlage in Folge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering. Man kann aber Japp's Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90—150 ccm eingetheiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmessrohr statt ccm gleich mg ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht des betreffenden Gases $\times 100$ ccm, also

für	atmosphärische Luft auf	129,4
-	Sauerstoff	143,0
-	Stickstoff	125,5
-	Stickoxyd	134,3.

Bei Kohlensäure = 196,6 reicht die Theilung nicht aus, darum stellt man auf 98,3 ein und rechnet jedes ccm im Gasmessrohr = 2 mg. Man kann sogar noch weiter gehen, nämlich statt des Litergewichts des wirklich vorhandenen Gases dasjenige der entsprechenden schliesslich gesuchten Substanz zu Grunde legen. Bei der Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd bekommt man O_2 für Cl_2; das Reduktionsrohr wird dann auf $^1/_3$ des Litergewichtes des Chlors = 105,6 eingestellt und im Gasmessrohr dann jedes ccm = 3 mg gerechnet. Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{196{,}6 \times 100}{44 \times 4} = 111{,}7$ und rechnet dann 1 ccm Gas = 4 mg $CaCO_3$ u. s. w.

Indessen giebt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hier gegebenen Erweiterung, nur selten einen Vortheil gegenüber dem auf S. 140 durch die Tabelle erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, dass man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmessrohr unmittelbar Procente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Neuerdings sind auch von anderen Autoren Apparate konstruirt worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhülfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel (Z. angew. Ch. 1894, 22); Bleier (Berl. Ber. 30, 2733 u. 31, 236); Bodländer (Zsch. f. angew. Ch. 1895, 49).

Es sei auch auf das Barothermoskop von P. Salomon (Zsch. angew. Ch. 1893, 376; 1894, 686) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann. Der Gebrauch dieses ungemein sinnreich konstruirten Instrumentes, das auf dem von Salomon vorge-

schlagenen neuen Thermometersystem beruht, ist wohl in Folge einer ziemlich umständlichen Einstellung und des schwierigen Transportes nicht allgemein geworden.

Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat.

Es sollen hier nicht Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen behandelt werden; dies gehört zur technischen Gasanalyse. Ebenso wenig behandeln wir hier die Apparate, bei denen durch stärkere Säuren ausgetriebene Kohlensäure einfach durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt wird, was nie mit grosser Genauigkeit geschehen kann. Wir berücksichtigen hier vielmehr nur die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlensäure, die aus festen oder flüssigen Körpern entwickelt wird.

Man kann sich hierzu des Azotometers (S. 116) oder Nitrometers (S. 122) bedienen, jedoch treten dabei besondere Schwierigkeiten durch die Löslichkeit der Kohlensäure im flüssigen Inhalte des Entwickelungsgefässes und (beim Azotometer) im Sperrwasser des Gases auf.

Die Beseitigung der aus diesen Schwierigkeiten sich ergebenden Fehler ist von einer ganzen Anzahl von Erfindern versucht worden, theils durch Anwendung einer besonderen (nicht genannten) Sperrflüssigkeit, wie in dem patentirten Apparate von Baur (Z. anal. Ch. 1884, 371), der im Uebrigen nur ein vereinfachtes (und verschlechtertes) Azotometer vorstellt, theils durch Benutzung von Tabellen zur Korrektion der Fehler, wie in dem wesentlich in Zuckerfabriken benutzten Apparate von Scheibler und den vielfach in Cementfabriken eingeführten Apparaten von Dietrich und von Michaelis, sowie einer Anzahl von anderen (von Rumpf, Thörner, Fuchs u. A.).

Wirklich befriedigende Ergebnisse mit der gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmung erhielt man wohl zuerst durch den Apparat von Pettersson (Berl. Ber. 1890, 1402), der die CO_2 [zuletzt durch mittels Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelten Wasserstoff verdrängt, die Gase über Quecksilber sammelt und die] CO_2 durch ein Orsat-Rohr fortnimmt. Dies gelingt aber nur vollständig durch 3—4 malige Wiederholung der Operation, und das Gasvolum muss dann durch Beobachtung des Thermometers und Barometers auf Normalzustand umgerechnet werden. Dieses Verfahren war demnach für technische Laboratorien kaum geeignet.

Eine vollkommene Lösung der Aufgabe geschah erst durch das von Lunge und Marchlewski ausgebildete Verfahren[1]).

[1]) Zsch. angew. Ch. 1891, 229; Vereinfachung des Entwickelungsgefässes ebend. 1893, 395.

Ihre Methode ist am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, erreicht aber durch wesentliche Verschiedenheiten davon den Zweck mit einem einzigen Auskochen und erspart zugleich die Ablesung von Thermometer und Barometer, ja sogar jede Rechnung, indem man direkt Gewichte oder Procente ablesen kann. Obwohl der dazu gehörige Apparat auf den ersten Augenblick ebenso komplicirt erscheint,

Fig. 53.

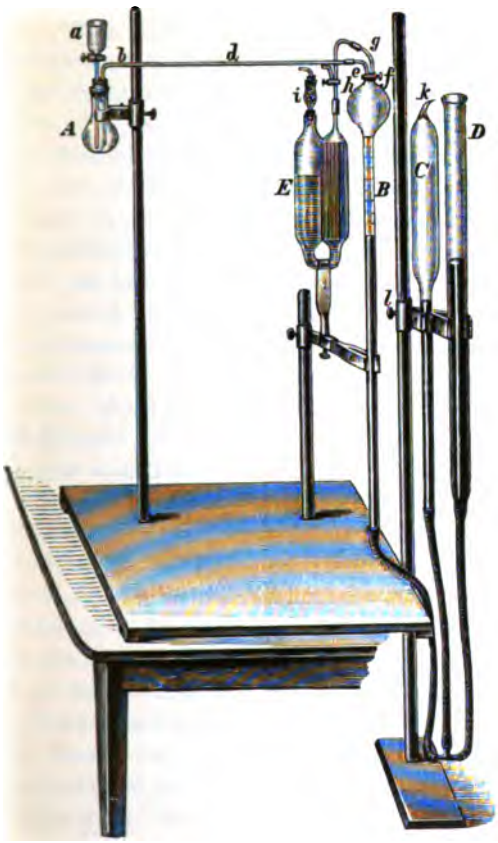


Fig. 54.

wie andere Apparate der Art, so gestaltet sich die Arbeit damit doch höchst einfach; eine Bestimmung ist damit in wenig Minuten auszuführen und gewährt dabei eine Genauigkeit, die alle übrigen, namentlich auch alle Titrir- und gewichtsanalytischen Methoden für diesen Zweck weit übertrifft, da sie keine von deren Fehlerquellen hat.

Fig. 53 zeigt den Apparat in $^1/_6$ der natürlichen Grösse; Fig. 54 zeigt das Entwickelungskölbchen *A* in seiner verbesserten Gestalt in

grösserem Maassstabe ($^1/_2$). Für feste Substanzen nimmt man es nur von 30 ccm Inhalt, für Lösungen oder andere Zwecke, z. B. Kohlenstoffbestimmung im Eisen, grösser und mit Aufsatz eines im ersten Falle unnöthigen, kleinen Rückflusskühlers[1]).

Das Kölbchen *A* ist durch einen guten, weichen Kautschukpfropf verschlossen, durch den ein Hahntrichter *a* und ein rechtwinklig gebogenes, kapillares Seitenrohr *b* hindurchgehen. Das letztere wird durch eine 30—35 cm lange gerade Kapillare *d* mit der Seitenkapillare *e* eines Gasvolumeters *B* verbunden.

Dies ist in der Zeichnung mit einer Kugel dicht unter dem Hahne gezeigt; für die meisten Laboratorien wird aber ein Gasmessrohr von der in Fig. 45, S. 126 und der unten beim „Universalgasvolumeter" gezeigten Form vorzuziehen sein, weil man damit sowohl kleine wie auch grosse Mengen von Kohlensäure bestimmen kann. Der oben sitzende Glashahn *f* hat zwei schiefe Bohrungen (S. 126), wovon die eine zu dem mit *d* kommunicirenden Seitenröhrchen *e*, die andere zu dem „Absorptionsgefäss" *E* führt, unter Vermittelung des Zweigröhrchens *g* und des Doppelbohrungshahnes *h*. *E* ist mit einer Lösung von 1 Theil Aetznatron in 3 Theilen Wasser etwas mehr als zur Hälfte gefüllt; auf seinem äusseren Schenkel sitzt ein mit Natronkalk gefülltes Röhrchen *i*. Unten kommunicirt *B* durch ein *T*-Rohr und starke Kautschukschläuche mit dem „Reduktionsrohr" *C*, welches unterhalb der Erweiterung eine Theilung von 100 bis 130 ccm besitzt und mit dem zugleich als Pumpe dienenden „Niveaurohr" *D*, welches in einer und derselben Gabelklammer *l* (S. 135) mit *C* sitzt, so dass *C* und *D* sich sowohl einzeln wie gemeinschaftlich verschieben lassen. Das System *B C D* ist mit Quecksilber gefüllt.

Als Reduktionsrohr wird man an Stelle des hier gezeichneten, in eine Kapillare endigenden weit besser das mit „Becherhahn" versehene wählen, wie es Fig. 48, S. 131, zeigt. Die Einstellung des Luftvolums erfolgt genau, wie es S. 132 beschrieben ist, und zwar für feuchtes Gas, wozu man also ein für allemal das Thermometer und Barometer beobachten muss. Wenn man kein Barometer zur Hand hat, kann man in folgender Weise den Apparat selbst zum Barometer machen. Man verschliesst den natürlich bis dahin noch offenen Becherhahn auf *C* für den Augenblick, treibt durch Heben von *D* alle Luft aus *B* aus, schliesst den Hahn *f*, senkt *D* etwa um 0,5 m, um sich zu überzeugen, dass durch *f* keine Luftblasen eindringen, senkt dann *D* noch

---

[1]) Man siehe über die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl nach Lunge und Marchlewski, Stahl und Eisen 1891, 666; 1893, 655 und 1894, 624; über diese und CO_2 aus wässrigen Lösungen Zeitschr. angew. Ch. 1891, 412.

um etwa 0,3 m tiefer, so dass das Quecksilber in *B* jetzt allerdings den Hahn verlassen muss, und misst nun den Vertikalabstand zwischen den Quecksilberoberflächen in *B* und *D*, welcher natürlich gleich dem augenblicklichen Barometerstande ist.

Zunächst prüft man nun den Apparat durch einen blinden Versuch auf seine Luftdichtheit. Man bringt in das Kölbchen *A* etwa 0,1 g feinsten Eisen- oder besser Aluminiumdraht, füllt *B* durch Heben von *D* bis zum Hahne *f*, stellt diesen so, dass *B* durch *e* und *d* mit *A* kommunicirt und bewirkt durch möglichst tiefes Senken von *D* eine Luftverdünnung in *A*. Die dabei nach *B* hinübergetretene Luft wird nach aussen entfernt, indem man den Schlüssel des Hahnes *h* herausnimmt und *D* wieder hebt, bis das Quecksilber nach *f* gestiegen ist. Dieses Absaugen von Luft aus *A* und Auspressen durch *f*, *g* und *h* wird noch zweimal wiederholt. Nun giesst man in den Becher *c* reine Salzsäure, vorher mit dem dreifachen Volum ausgekochten Wassers verdünnt, und lässt dann durch Oeffnen von *c* so viel nach *A* fliessen, bis dieses etwa zu einem Drittel gefüllt ist. Man erwärmt nun *A* ein wenig, am besten mit einer Spirituslampe, worauf sofort eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, während deren man das Quecksilber in *D* immer niedriger als in *B* stehen lässt. Wenn sämmtliches Metall in *A* gelöst und die Flüssigkeit darin klar geworden ist, lässt man durch *b* so viel Säure eintreten, dass die Flüssigkeit bis in die Kapillare *d* gelangt. Nun schliesst man *f*, stellt *D* in seiner eigenen Klammer so hoch, dass das Quecksilber in *C* auf 100 ccm kommt und bewegt nun *C* und *D* gemeinschaftlich mittels der Gabelkammer *l* so, dass die Niveaus in *B* und *C* auf eine Linie fallen, worauf man 10 Minuten stehen lässt. Inzwischen bläst man bei *i* Luft nach *E* ein, bis die Natronlauge in das äussere Ansatzrohr *m* des Hahnes *h* tritt, welchen man darauf abschliesst. Man liest jetzt das Volum in *B* ab, wobei das Niveau von *C* damit genau zusammenfallen muss, stellt den Hahn *h* so, dass *E* mit *g* kommunicirt, öffnet den Hahn *f*, drückt durch Heben von *D* das Gas aus *B* nach *E* herüber, saugt es durch Senken von *D* wieder nach *B* zurück und wiederholt dieses Spiel noch zweimal. Zuletzt lässt man die Lauge aus *E* genau bis an den Hahn *h* steigen, schliesst denselben, stellt das System *C D* wieder so, dass das Quecksilber in *C* auf 100 und zugleich auf demselben Niveau wie in *B* steht und liest den Stand von *B* wiederum ab. Wenn der Apparat dicht schliesst und die Zersetzungssäure frei von aufgelöster Kohlensäure war, so muss die neue Ablesung mit der früheren zusammenfallen.

Es ist zweckmässig, alle Kautschukröhren mit Ausnahme der Verbindung zwischen *d* und *e*, welche immer wieder gelöst werden muss, mit feinem Draht dicht auf den Glasröhren zu verschnüren.

Ein Kontrolversuch der beschriebenen Art ist in längeren Zeiträumen zu wiederholen.

Ausführung eines Versuches. Das Kölbchen *A* wird gereinigt und namentlich alle Säure herausgewaschen, ebenso auch aus dem hohlen Stopfen von *d*. Dann bringt man die abgewogene Substanz hinein und fügt dazu etwa 0,08 g feinsten Aluminiumdraht. (Am besten wägt man von dem vorräthigen Draht einmal 0,08 g aus, misst die betreffende Länge, schneidet eine grössere Anzahl gleich langer Stückchen ab, wickelt jedes derselben zu einem kleinen Bündel und benutzt immer ein solches für jede Bestimmung. Die Menge des Aluminiums soll hinreichen, um ein wenig über 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln.) Man setzt den Stopfen auf, verbindet *d* mit *e* und evakuirt möglichst die Luft aus *A* in der unter No. 3 beschriebenen Weise (also durch 3 bis 4maliges Absaugen mittels Senken von *D* und Ausstossen der nach *B* übergetretenen Luft durch Heben von *D* unter Oeffnung von *f*). Nun lässt man durch *b* einige ccm Säure nach *A* eintreten und erwärmt mit der Spirituslampe gelinde etwa 2 Minuten. Hierauf lässt man wieder etwas Säure eintreten, erwärmt nochmals 2 Minuten und wiederholt dies nochmals. Dabei wird die Kohlensäure freigemacht, zugleich aber durch das Aluminium eine gewisse Menge von Wasserstoff entbunden, und hierdurch sowie durch die Luftverdünnung alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure ausgetrieben. Während dessen muss *D* immer so gestellt sein, dass das Quecksilber darin immer tiefer als in *B* steht. Wenn die Gasentwicklung zu stürmisch wird, hört man mit dem Erwärmen auf. Wenn alles Aluminium gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist, lässt man durch *b* so viel Säure eintreten, bis sie nahe an den Hahn *f* kommt, schliesst *f* und wartet 10 Minuten zur Temperaturausgleichung. Während dieser Zeit kann man *A* und *d* abnehmen, für einen neuen Versuch reinigen, Substanz für diesen abwägen u. s. f. Nun stellt man *C* und *D* wie oben bei dem blinden Versuche, also so, dass das Quecksilber in *C* auf 100 ccm und zugleich genau so hoch wie in *B* steht, liest den Stand von *B* ab, führt behufs Absorption der Kohlensäure das Gas dreimal nach *E* hin und zurück, ganz wie oben, lässt schliesslich die Lauge wieder bis *h* steigen, stellt *C* und *D* auf das neue Volum in *B* (*C* natürlich wieder zugleich auf 100) ein und liest ab. Bei grösseren Mengen von Kohlensäure wartet man auch diesmal einige Minuten zur Ausgleichung der Temperatur.

Wenn beim Erwärmen von *A* ein wenig Wasser nach *B* hinübergekommen ist, so kümmert man sich darum nicht, sondern liest in *B* vor und nach der Absorption der Kohlensäure immer bei den Quecksilberkuppen ab.

Der Unterschied der beiden Ablesungen vor und nach Behandlung

mit Natronlauge = n bedeutet die ccm von Kohlensäure, reducirt auf 0° und 760 mm oder n × 1,966 mg CO_2 oder n × 4,454 mg Ca CO_3. Wenn das angewendete Gewicht der Substanz = p ist, so enthält sie $\frac{n \times 0{,}1966}{p}$ Procent Kohlensäure oder $\frac{n \times 0{,}4454}{p}$ kohlensauren Kalk. Diese Rechnung kann man durch folgendes Verfahren ersparen.

Direkte Ablesung in Procenten. Um jede Rechnung zu ersparen, wägt man gleich passende Gewichtsmengen der zu prüfenden Substanz ab. Will man die Procente von Kohlensäure direkt ablesen, so wägt man ab:

bei an CO_2 reichen Substanzen	0,1966 g;	1 ccm	= 1 % CO_2
- - - weniger reichen Substanzen .	0,3932 g;	1 -	= 0,5 % CO_2
- - - armen Substanzen	1,966 g;	1 -	= 0,1 % -

Will man gleich Procente von kohlensaurem Kalk ablesen, so wägt man ab:

bei reinem Kalkstein	0,1782 g;	1 ccm	= 2,5 % Ca CO_3
- kalkreichen Mergeln. . . .	0,2227 g;	1 -	= 2,0 % -
- kalkarmen Mergeln	0,4454 g;	1 -	= 1,0 % -
- sehr wenig Karbonate enthaltenden Substanzen, Cementen etc.	2,227 g;	1 -	= 0,2 % -

Beispiel.

a) Kalkreicher Mergel:

Einwage: 0,2227 g. Erste Ablesung: 145,3 ccm; zweite Ablesung (nach Absorption der CO_2): 103,7; Unterschied: 41,6, multiplicirt mit 2, giebt 83,2 Proc. kohlensauren Kalk.

b) Portlandcement:

Einwage: 2,227 g. Erste Ablesung: 116,9; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 6,5, multiplicirt mit 0,2, giebt 1,3 Proc. kohlensauren Kalk.

Oder aber: Einwage 1,966 g. Erste Ablesung: 116,1; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 5,7, multiplicirt mit 0,1, giebt 0,57 Proc. Kohlensäure.

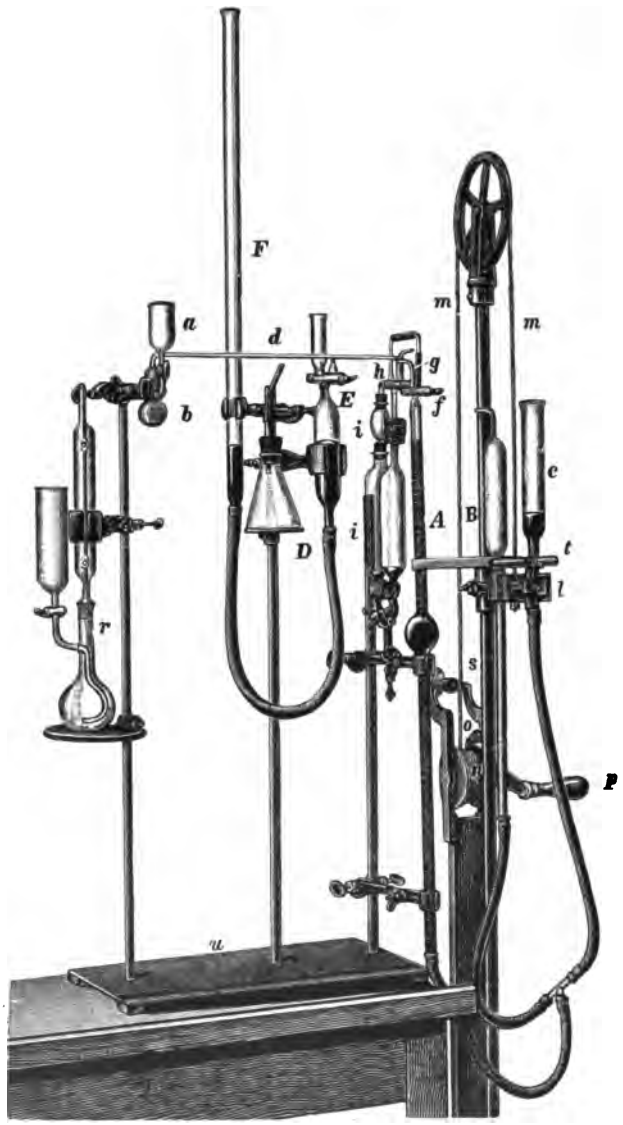
Der Apparat ist von C. Desaga, Heidelberg zu beziehen.

Universal-Gasvolumeter.

Ausserordentlich erleichtert wird die Handhabung des Apparates durch das schon S. 138 erwähnte mechanische Stativ. Wir zeigen dies (abgesehen von seinem Fusse) in der Fig. 55, welche das von Lunge

für alle hier in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellte Universal-Gasvolumeter darstellt. Die Theile *A* (Gasmessrohr), *B* (Re-

Fig. 55.



duktionsrohr), *C* (Niveaurohr) sind ohne Weiteres verständlich. *E* ist das Reaktions- oder Schüttelgefäss für Analyse von Salpeter, Dynamit etc.

(S. 136) mit seinem Niveaurohr *F*. *D* ein Anhängefläschchen (S. 128). Die Theile *a* bis *i* dienen für Kohlensäurebestimmung (S. 142) und haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 53, S. 143. Das mechanische Stativ gestattet eine grobe Einstellung der Gabelklammer *l* mittels des Stahldrahtseiles *m*, das sich auf einer Trommel *n*, versehen mit Spiralfurche und einer in ein Zahnrad eingreifenden Sperrklinke *o*, vermittelst der Kurbel *p* aufwickelt. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der höchsten in die tiefste Stellung (z. B. zum Evakuiren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *o*, beim Senken wirft man diese mittels einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift anschlägt. Die feine Einstellung der Klammer *l* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *s* bewirkt, indem das Drahtseil *m* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $^1/_{10}$ eines Zehntel-ccm einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reduktionsrohr *B* oder das Niveaurohr *C*, in der Gabelklammer *l* auf- und niederbewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr grosse Verschiebung ist selten nothwendig, da man das Reduktionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 ccm eingestellt hält und mit dem Niveaurohr gemeinschaftlich auf- und niederbewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das in den Berl. Ber. 1891, 3948 beschriebene Einstellungslineal (S. 134) mit Wasserwage *t* in einem Vorsprunge der Klammer *l* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmessrohre *A* hinüber.

Das Gasmessrohr *A* ist so beschaffen, dass es für jede Klasse von Operationen brauchbar ist. Es fasst im Ganzen 140 ccm (150 ccm wäre noch besser, giebt aber eine etwas unbequeme Länge); die Theilung geht oben von 0 bis 30 (in $^1/_{10}$ ccm), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Theilung von 100 bis 140 ccm. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und grössere im unteren Theile ablesen; die Menge der zu analysirenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, dass das Gas nicht gerade zwischen 30 und 70 ccm ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, dass selbst grössere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können. Ganz unvermeidlich ist dies ja bei der S. 142 ff. beschriebenen Methode zur Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenstoff.

Das Gasmessrohr *A* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *l* alles Nöthige besorgt.

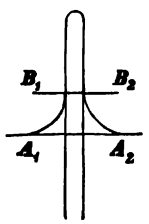
Das mechanische Stativ mit allem Zubehör ist von C. Desaga in Heidelberg oder Albert Jöge in Zürich zu beziehen.

Aräometrie.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten spielt in der chemischen Industrie eine ausserordentlich grosse Rolle. Sie geschieht fast ausschliesslich durch Aräometer, neben denen das Pyknometer, die Westphal'sche Wage u. s. w. (die hier als bekannt vorausgesetzt werden) nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen. Allerdings sollte jedes Fabrikslaboratorium mindestens einen dieser Apparate besitzen, um seine Aräometer kontroliren zu können, bei denen besonders da, wo in erster Linie auf Billigkeit gesehen wird, unglaublich viel geringe und ganz irreführende Waare vorkommt.

Genauer als die meisten anderen Kontrolmethoden ist es, wenn man die dazu bestimmten Flüssigkeiten in einem geprüften Literkolben abwägt, wozu die Wage allerdings eine Genauigkeit von mindestens 1 g, besser 0,1 g besitzen sollte, und alsdann das so bestimmte specifische Gewicht mit den zu prüfenden Aräometern untersucht, unter Benutzung der für deren Reduktion auf das spec. Gewicht vorhandenen Tabellen (s. u.). Selbstverständlich muss hierbei dieselbe Temperatur innegehalten werden, für die die Aräometer geaicht sind. Die Aräometer dürfen weder fettig oder sonst beschmutzt noch nass sein, ehe man sie einsenkt; sie müssen vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden und die Ablesung muss von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels, also bei $A_1 A_2$, Fig. 56, nicht bei $B_1 B_2$ geschehen.

Fig. 56.



H. Goeckel (Z. angew. Chm. 1898, 867) macht mit grossem Rechte darauf aufmerksam, dass man auf den Aräometern nicht nur die Temperatur angeben solle, bei der sie benutzt werden sollen, sondern auch diejenige des Wassers, welche als Volumeinheit zu Grunde gelegt ist, also $\frac{15^0}{15^0}$, oder $\frac{15^0}{4^0}$ oder $\frac{15^0}{0^0}$.

Aräometer, welche direkt die specifischen Gewichte anzeigen, sind für „leichte" Flüssigkeiten, d. h. solche unter dem spec. Gewicht 1,0, nicht selten in Gebrauch und verdienen es noch mehr zu sein gegenüber der Vielfältigkeit der Skalen nach Beaumé, Beck u. s. w. Oberhalb 1,0 werden sie in Fabriken so gut wie gar nicht angewendet. Es ist sehr zu bedauern, dass das Fleischer'sche Densimeter, dessen Zahlen immer Vielfache von 0,01 vorstellen und sich durch einfaches Vorsetzen von 1 in die wirklichen specifischen Gewichte verwandeln, sich fast gar nicht in den praktischen Gebrauch eingeführt hat. 7°D. bedeutet ganz einfach 1,07; 25° D. = 1,25 u. s. w.

Die Densimeter-Grade sind etwas gross. Aus diesem Grunde hat man (lange vor Fleischer) in England das Twaddell-Aräometer eingeführt, dessen Grade die Hälfte der Bedeutung des Densimeters haben, also = 0,005 sind, mit Vorsetzung von 1. So ist also z. B. 7° Tw. = 1,035; 20° Tw. = 1,100; 100° Tw. = 1,500 u. s. w. Man braucht demnach gar keine Tabelle zur Vergleichung mit den wirklichen specifischen Gewichten, und es kann nie die geringste Unsicherheit darüber bestehen, was ein Grad Twaddell bedeutet. Es ist eigenthümlich, dass dieses ebenso rationelle wie praktische Aräometer, das gewöhnlich auf 6 Spindeln vertheilt wird, in dem sonst in Bezug auf Maasse und Gewichte so konservativen und unpraktischen Grossbritannien ausschliesslich herrscht, während die Nationen des europäischen Festlandes, die alle (ausser Russland) zum metrischen Maass und Gewicht übergegangen sind, trotz aller Bemühungen sich noch nicht dazu verstanden haben, ein rationelles Aräometer, sei es das Twaddell'sche oder das Densimeter, einzuführen. Am schlimmsten ist es in Amerika, wo man die unpraktischen englischen Maasse und Gewichte, aber nicht das Twaddell'sche, sondern das Baumé-Aräometer benutzt und wo man, wohl um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelfen, in den letzten Jahren gar eine von allen anderen abweichende Baumé-Skala eingeführt hat!

In Deutschland, Frankreich und den anderen Industrieländern (ausser England) ist es im Verlaufe der letzten Generation ein wenig besser geworden, insofern heut alle übrigen Aräometer fast ganz aus dem Gebrauche verschwunden sind und dasjenige von Baumé allgemeine Herrschaft gewonnen hat. Das will aber noch nicht viel bedeuten, denn kein Mensch kann mit Bestimmtheit sagen, was die Baumé'schen Grade eigentlich bedeuten. Ursprünglich stellte man die Spindeln dadurch her, dass man den Punkt, bis zu dem sie in reinem Wasser einsinken, = 0°, denjenigen, bis zu dem sie in 10proc. Kochsalzlösung bei 17,5° einsinken, = 10° setzte, den Zwischenraum in 10 gleiche Theile theilte und diese „Grade" nach oben hin in gleicher Weise fortsetzte, so dass also der von jedem Grade eingenommene Höhenraum immer derselbe ist, während die specifischen Gewichte sich in ganz anderen Verhältnissen ändern. Schon dies führte zu Uebelständen, denn das benutzte Kochsalz war wohl selten rein und trocken, und das spec. Gewicht einer 10proc. Lösung daher ziemlich schwankend. Gerlach hat es für 14° R. = 1,07311 bestimmt und daraus (Dingl. Journ. 198, 315) eine Tabelle zur Vergleichung der Baumé'schen Grade mit den spec. Gewichten berechnet. Ob solche Aräometer nach Gerlach heut noch im Handel vorkommen, bleibe dahingestellt; schon ihre niederen Grade stimmen nicht genau mit den üblichen, und bei den höheren kommen ganz unerträgliche Unterschiede heraus. So müsste z. B. 66° B. nach

Gerlach das spec. Gewicht 1,8171 bedeuten, dem bei Schwefelsäure ein Gehalt von 89,5 % H_2SO_4 entsprechen würde, während der Käufer von 66grädiger Säure mindestens 93 % H_2SO_4 verlangt, und dem Verkäufer die Anwendung eines Gerlach'schen Aräometers geradezu als Betrug anrechnen würde!

Im Laufe der Zeit hatte sich die Praxis herausgebildet, die Spindeln an dem Punkte, wo sie bei 14° R. in „englischer" Schwefelsäure (d. h. einer solchen von 93—95 % H_2SO_4) einsanken, mit 66° zu bezeichnen und den Raum zwischen diesem Punkte und 0° in 66 gleiche Theile zu theilen. Aber was sollte man unter „englischer Schwefelsäure" verstehen? Mit reiner Säure hat man gewiss nie gearbeitet; schon der Umstand, dass 66° B. meist = 1,842 gesetzt wird, erweist dies, denn reine Schwefelsäure kann dieses Gewicht nie erreichen, auch nicht am Punkte ihrer grössten Dichte (98½ Proc. H_2SO_4). Dazu kam noch die Unsicherheit über den Procentgehalt. Alle möglichen Arten von Baumé-Aräometern fanden sich im Handel vor, und grosse Streitigkeiten entstanden daraus. Dieser Unsicherheit suchte man in Frankreich vor etwa 25 Jahren durch die Konstruktion eines „rationellen" Baumé-Aräometers abzuhelfen, dessen Grade nach einer an sich ganz richtigen physikalischen Betrachtung abgestuft waren, nämlich der folgenden:

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in der Flüssigkeit D vom Vol.-Gewicht d bis n° einsinkt, so haben beide verdrängte Flüssigkeitsvolumina je das Gewicht G des Aräometers. Also:

Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolumens = G,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d G,
Gewicht des durch n Skalentheile verdrängten Wassers = n,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d n.

Um d n unterscheiden sich die Gewichte d G und G, also

$$d\,G - G = n\,d;\ \text{folglich: } d = \frac{G}{G - n} \text{ und } G = \frac{n\,d}{d - 1}.$$

Wenn nach J. Kolb der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Schwefelsäure vom Vol.-Gewicht 1,842 bei 15° einsinkt, mit 66 bezeichnet wird, so erhält man für G die Zahl 144,3; man hat also

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}$$

Aus den Zahlen für das Vol.-Gew. einer 10proc. Kochsalzlösung (v) leiten sich folgende Formeln ab:

	v	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
bei 12,5° . . .	1,073596	$d = \frac{145,88}{145,88 - n}$	$d = \frac{145,88}{135,88 + n}$
bei 15°	1,073350	$d = \frac{146,3}{146,3 - n}$	$d = \frac{146,3}{136,3 + n}$
bei 17,5° . . .	1,073110	$d = \frac{146,78}{146,78 - n}$	$d = \frac{146,78}{136,78 + n}$

Das Kolb'sche Aräometer basirt auf einem ungenauen Volumgewicht für reine Schwefelsäure, nämlich 1,842, kommt aber doch dem Usus der Praxis namentlich für die höheren Grade weit mehr entgegen als das auf der 10proc. Kochsalzlösung basirende (gewöhnlich das „Gerlach'sche" genannt). Allerdings ist es nicht einmal in Kolb's eigenem Vaterlande, Frankreich, irgend allgemein angenommen; weit allgemeiner (namentlich wohl auch durch die Befürwortung und Benutzung von Seiten des Referenten) in Deutschland. Daneben finden sich aber noch zwei andere ganz ebenso „rationelle" Baumé-Aräometer, nämlich das holländische, dessen Formel ist: $d = \frac{144}{144 - n}$, und das noch weiter davon abweichende, von den amerikanischen Fabrikanten vereinbarte nach der Formel: $d = 145 - \frac{145}{d}$.

Dass unter diesen Umständen das deutsche Reichs-Aichungsamt keine Baumé-Aräometer aichen will, ist sehr erklärlich. Im Folgenden seien die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den betreffenden spec. Gewichten zusammengestellt, die amerikanische nach Chem. Trade Journal 2, 183 (S. 154).

Von anderen Aräometern seien noch folgende angeführt:

Bei Cartier's Aräometer entspricht der Punkt 21 dem 22. Baumé'schen Grade auf dem Instrument für Flüssigkeiten leichter als Wasser. Von diesem Punkte auf- und abwärts gelten aber 16° Baumé gleich 15° Cartier.

Beck bezeichnet an seinem Aräometer den Punkt mit 0, bis zu welchem es in reinem Wasser, mit 30 denjenigen, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 Vol.-Gew. einsinkt. Dreissigstel dieser Länge werden als Grade von 0 auf- und abwärts aufgetragen.

Baumé's Aräometer für leichtere Flüssigkeiten als Wasser wird so hergestellt, dass der Punkt, bis zu welchem die Spindel in eine Lösung von 1 Th. Kochsalz in 9 Th. Wasser einsinkt, mit 0, derjenige,

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer für schwere Flüssigkeiten mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144.3}{144.3 - n}$	Baumé'sches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer
1	1·007	1·0068	1·005	34	1·308	1·3015	1·309
2	1·014	1·0138	1·011	35	1·320	1·3131	1·317
3	1·022	1·0208	1·023	36	1·332	1·3250	1·334
4	1·029	1·0280	1·029	37	1·345	1·3370	1·342
5	1·037	1·0353	1·036	38	1·357	1·3494	1·359
6	1·045	1·0426	1·043	39	1·370	1·3619	1·368
7	1·052	1·0501	1·050	40	1·383	1·3746	1·386
8	1·060	1·0576	1·057	41	1·397	1·3876	1·395
9	1·067	1·0653	1·064	42	1·410	1·4009	1·413
10	1·075	1·0731	1·071	43	1·424	1·4134	1·422
11	1·083	1·0810	1·086	44	1·438	1·4281	1·441
12	1·091	1·0890	1·093	45	1·453	1·4421	1·451
13	1·100	1·0972	1·100	46	1·468	1·4564	1·470
14	1·108	1·1054	1·107	47	1·483	1·4710	1·480
15	1·116	1·1138	1·114	48	1·498	1·4860	1·500
16	1·125	1·1224	1·122	49	1·514	1·5012	1·510
17	1·134	1·1310	1·136	50	1·530	1·5167	1·531
18	1·142	1·1398	1·143	51	1·540	1·5325	1·541
19	1·152	1·1487	1·150	52	1·563	1·5487	1·561
20	1·162	1·1578	1·158	53	1·580	1·5652	1·573
21	1·171	1·1670	1·172	54	1·597	1·5820	1·594
22	1·180	1·1763	1·179	55	1·615	1·5993	1·616
23	1·190	1·1858	1·186	56	1·634	1·6169	1·627
24	1·200	1·1955	1·201	57	1·652	1·6349	1·650
25	1·210	1·2053	1·208	58	1·671	1·6533	1·661
26	1·220	1·2153	1·216	59	1·691	1·6721	1·683
27	1·231	1·2254	1·231	60	1·711	1·6914	1·705
28	1·241	1·2357	1·238	61	1·732	1·7111	1·727
29	1·252	1·2462	1·254	62	1·753	1·7313	1·747
30	1·263	1·2569	1·262	63	1·774	1·7520	1·767
31	1·274	1·2677	1·269	64	1·796	1·7731	1·793
32	1·285	1·2788	1·285	65	1·819	1·7948	1·814
33	1·297	1·2901	1·293	66	1·842	1·8171	1·835

bei welchem dieselbe sich in reinem Wasser einstellt, mit 10 bezeichnet wird. Die so gewonnenen Grade werden nach oben und unten hin fortgesetzt.

Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der Grade für leichte Flüssigkeiten bei der Temperatur 12,5° C.

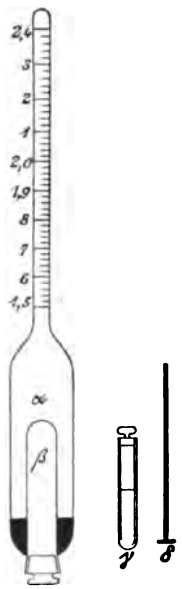
Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck	Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck
	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.		Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.
0	—	—	1·0000	36	0·8488	0·8439	0·8252
1	—	—	0·9941	37	0·8439	0·8387	0·8212
2	—	—	0·9883	38	0·8391	0·8336	0·8173
3	—	—	0·9826	39	0·8343	0·8286	0·8133
4	—	—	0·9770	40	0·8295	—	0·8095
5	—	—	0·9714	41	0·8249	—	0·8061
6	—	—	0·9659	42	0·8202	—	0·8018
7	—	—	0·9604	43	0·8156	—	0·7981
8	—	—	0·9550	44	0·8111	—	0·7944
9	—	—	0·9497	45	0·8066	—	0·7907
10	1·0000	—	0·9444	46	0·8022	—	0·7871
11	0·9932	1·0000	0·9392	47	0·7978	—	0·7834
12	0·9865	0·9922	0·9340	48	0·7935	—	0·7799
13	0·9799	0·9846	0·9289	49	0·7892	—	0·7763
14	0·9733	0·9764	0·9239	50	0·7849	—	0·7727
15	0·9669	0.9695	0·9189	51	0·7807	—	0·7692
16	0·9605	0·9627	0·9139	52	0·7766	—	0·7658
17	0·9542	0·9560	0·9090	53	0·7725	—	0·7623
18	0·9480	0·9493	0·9042	54	0·7684	—	0·7589
19	0·9420	0·9427	0·8994	55	0·7643	—	0·7556
20	0·9359	0·9363	0·8947	56	0·7604	—	0·7522
21	0·9299	0·9299	0·8900	57	0·7565	—	0·7489
22	0·9241	0·9237	0·8854	58	0·7526	—	0·7456
23	0·9183	0·9175	0·8808	59	0·7487	—	0·7423
24	0·9125	0·9114	0·8762	60	0·7449	—	0·7391
25	0·9068	0·9054	0·8717	61	—	—	0·7359
26	0·9012	0·8994	0·8673	62	—	—	0·7328
27	0·8957	0·8935	0·8629	63	—	—	0·7296
28	0·8902	0 8877	0·8585	64	—	—	0·7265
29	0·8848	0·8820	0·8542	65	—	—	0·7234
30	0·8795	0·8763	0·8500	66	—	—	0·7203
31	0·8742	0·8707	0·8457	67	—	—	0·7173
32	0·8690	0·8652	0·8415	68	—	—	0·7142
33	0·8639	0·8598	0·8374	69	—	—	0·7112
34	0·8588	0·8545	0·8333	70	—	—	0·7083
35	0·8538	0.8491	0·8292				

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einer gelösten Substanz durch Bestimmung des Volumgewichts ermittelt werden soll, so ist vor allem die Bedingung zu erfüllen, dass die Art der Bestandtheile bekannt

ist und nicht fremde auf das Volumgewicht einwirkende Stoffe darin enthalten sind. Es muss also erforderlichenfalls eine qualitative chemische Prüfung vorausgehen.

In grösseren Fabriken wird es sich entschieden lohnen, die Aräometer für den Betrieb durch Vergleichung mit Normal-Aräometern zu kontroliren, die die wirklichen spec. Gewichte zeigen und aus einer zuverlässigen Quelle stammen. Damit irgend welche Genauigkeit erreicht wird, muss man die spec. Gewichte auf eine ganze Reihe von Spindeln bis 19) vertheilen. Gustav Müller in Ilmenau hat durch seine „Differential-Aräometer" die Spindeln für 0,700 bis 1,842 auf zwei reducirt, statt der sonst angewendeten 19 Spindeln, was durch Anbringung von 8 kleinen gläsernen Gewichten geschieht, wodurch der Werth der Spindelgrade in bestimmter Weise verändert wird.

Fig. 57.



Der Erfinder des Differentialärometers, P. Fuchs, beschreibt es in Zsch. angew. Ch. 1898, 505. Die Differentialärometer haben ausser der gewöhnlichen Kammer für Quecksilberbelastung ein diese durchsetzendes, oben zugeschmolzenes, unten mit sicher eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Rohr, durch welches die verschiedenen, numerirten Glaskörperchen eingeführt werden können. Dadurch wird die Masse des Aräometers, aber nicht sein Volum verändert; vermittels einer Tafel werden dann die Ablesungen auf das wirkliche spec. Gewicht reducirt und so mit zwei Instrumenten die Arbeit von 19 Spindeln geleistet. Weiterhin (eb. S. 622) beschreibt Fuchs auch die Anwendung desselben Princips als „Aräo-Pyknometer" zur Bestimmung des spec. Gewichtes pulverförmiger Körper, wie Cement, Thon, Quarzmehl, wobei man viel schnelle als mit gewöhnlichen Pyknometern und viel sicherer als mit den „Volumenometern" arbeiten kann[1]). Anstatt in die zweite Ballastkammer β die oben erwähnten Zusatzmassen zu bringen, schiebt man in dieselbe ein starkwandiges, unten geschlossenes Glasrohr γ, das in der Mitte eine feine, die Peripherie umfassende Marke besitzt und oben mit Schliffstopfen versehen ist. Der durch die Marke begrenzte Raum beträgt 2 ccm. Die Substanz wird mittels eines kleinen Stöpsels δ eingebracht, bestehend aus einem mit Platte versehenen Metallstäbchen.

[1]) Von diesen sei dasjenige von Schumann (Zsch. anal. Ch. 23, 1887), Michaëlis, Thörner erwähnt.

Man schüttet das Pulver unter Aufklopfen mit Benutzung des Stöpsels δ in das Gläschen γ, verschliesst dieses, führt es in die Kammer β ein, die man gleichfalls verschliesst und taucht das Instrument in einen mit Wasser von 15° gefüllten Cylinder (einige Grade darüber oder darunter schaden nichts). Man liest dann am Wasserspiegel direkt das spec. Gewicht des eingeführten Pulvers ab. Die Bestimmung erfordert etwa 5 Minuten und die Resultate sind bis auf die dritte Decimale ablesbar. Die Fehler überschreiten bei richtigem Auffüllen nicht 0,004[1]).

Ebenfalls mit dem Namen: „Aräo-Pyknometer" bezeichnet Aug. Eichhorn in Dresden ein Instrument zur Bestimmung des spec. Gewichtes kleiner Mengen von Flüssigkeiten (D. R. P. 49683). Es ist ein Aräometer, welches zwischen seinem Belastungskörper und der Spindel eine mit Glasstöpsel versehene Hohlkugel trägt, die 10 ccm fasst und mit der zu wägenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wird. Wenn man nun das Instrument in einen mit destillirtem Wasser von 17,5° C. gefüllten Cylinder taucht, so kann man das spec. Gewicht direkt an der Skala ablesen.

In vielen Industrieen sind schon längst specielle Aräometer im Gebrauche gewesen, wie Alkoholometer, Saccharimeter, Acetometer u. s. w., die z. Th. sogar amtlich geaicht werden. Weniger im Gebrauche sind analoge Instrumente für die aräometrische Untersuchung von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Neuerdings werden auch solche, nach den zuverlässigsten Tabellen mit besonderer Sorgfalt angefertigt, von Gustav Müller in Ilmenau in den Handel gebracht (Chem. Zg. 1898, 104). Ausführliche Temperatur-Korrektionstafeln für diese Aräometer (für Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak) giebt P. Fuchs (Zsch. f. angew. Ch. 1898, 745); weitere Tabellen für eine grössere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen derselbe (eb. S. 909).

Der internationale Kongress für angewandte Chemie zu Paris hat nach dem Jahresb. f. chem. Technol. 1896, 1167 folgende Bestimmungen für Aräometer aufgestellt:

1. Die Skalen enthalten entweder die spec. Gewichte oder Grade nach Baumé, Brix, Balling etc. Die Beziehung dieser Grade auf die spec. Gewichte wird durch eine internationale Kommission festgesetzt.

2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen kapillaren Eigenschaften sind thunlichst gesonderte und demgemäss bezeichnete Aräometer zu verwenden; wenn nicht, sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.

3. Die Ablesung soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometer stattfinden, ohne Berücksichtigung des

[1]) Da bei den Differentialaräometern der kleinste Fehler in der Ablesung oder im Gewichte des Einsatzkörpers ganz grosse Fehler in der Bestimmung zur Folge hat, so dürfen sie vom Käufer jedenfalls nicht ohne Kontrole gebraucht werden, was der Verf. aus Erfahrung als höchst nothwendig erklären muss.

dort entstehenden Meniskus (vgl. S. 150, Fig. 56). In undurchsichtigen Flüssigkeiten, wo dies nicht angeht, sollen die Ablesungen eines nicht unter gleichen Bedingungen justirten Aräometers auf eine dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reducirt werden.

4. Die Aräometer sollen mit einem Celsius-Thermometer versehen sein, dessen Skala den Eispunkt enthalten muss.

5. Um festzustellen, dass die im Innern des Instrumentes befindliche Skala ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, dass sie sich mit dem Grenzstrich der Skala deckt.

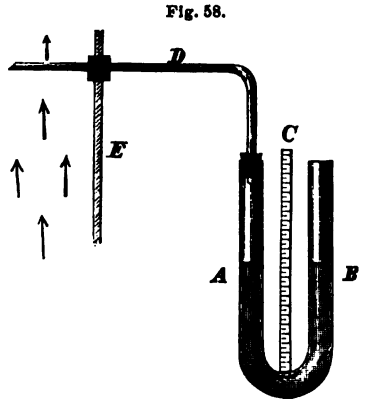
6. Die Gesammtfehler eines Aräometers sollen nicht mehr als den Betrag des kleinsten Theilabschnittes der Skala ausmachen.

Zug- und Druckmessung.

(Manometer und Anemometer.)

Die Aufgabe, in einem Gasstrome den Druck zu messen, unter welchem derselbe steht, wird in der Technik sehr häufig gestellt. Wir beschäftigen uns hier nicht mit der Messung hoher Drucke (oder Minderdrucke), die in die Maschinenbaulehre gehört, sondern nur mit derjenigen kleiner Druckdifferenzen, wie sie bei Kaminen, Gasgeneratoren, in Schwefelsäurekammern und bei anderen technischen Operationen häufig vorkommen. Oft lässt sich eine solche Operation nur durch ständige Messungen dieser Art rationell führen. Entweder begnügt man sich mit der Beobachtung der am Instrumente auftretenden Unterschiede im Druck, oder man gründet darauf eine Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes und der in einer bestimmten Zeit durch das System hindurchgehenden Gasmengen.

Fig. 58.

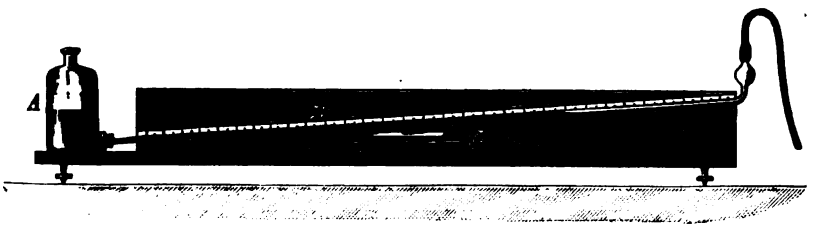


Instrumente, welche einfach statische Druckunterschiede zwischen zwei benachbarten Räumen, gewöhnlich zwischen dem Innern eines Apparates und der atmosphärischen Luft, messen, nennt man Manometer. Wenn sie dynamische Unterschiede messen, also die Gasgeschwindigkeit direkt angeben, so nennt man sie Anemometer. Von letzteren betrachten wir nur diejenigen, welche auf das Manometerprincip basirt sind, und überlassen die Theorie des Gegenstandes den Lehrbüchern der Physik und Mechanik.

Die einfachsten und für manche Zwecke schon hinreichenden Manometer für kleine Druckunterschiede sind gläserne U-Röhren, Fig. 58, mit Messstab *C*, deren einer Schenkel *A* durch das Rohr *D*, welches die Wand *E* durchbricht, in das Innere des jenseits herrschenden Gasstromes hineinragt, während *B* nach der äusseren Luft hin offen ist. Wenn der Druck auf der linken Seite stärker ist als auf der rechten, so wird die Flüssigkeit in *B* höher stehen, im umgekehrten Falle diejenige in *A*.

Manometer mit senkrechter Röhre, wie das in Fig. 58 gezeichnete, sind zu wenig empfindlich für Zugmessungen, da z. B. einer Wasserdruckhöhe von 0,1 mm schon eine Zuggeschwindigkeit von 1,23 m per Sekunde entspricht. Das einfachste Mittel, um die Messungen so kleiner Druckunterschiede genauer zu machen, ist das von Péclet angewendete Manometer mit geneigter Seitenröhre, Fig. 59. Es besteht aus einem weiten Gefäss *A*, an das sich ein schwach geneigtes Seitenrohr *B* mit einer ihm parallel laufenden Skala anschliesst. Das zur Befestigung

Fig. 59.



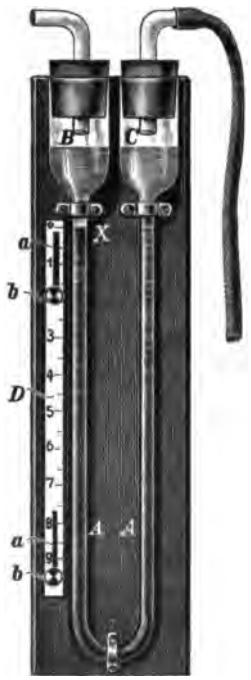
beider dienende Brett ist auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brette befestigt und die Wasserwage *C* dient zur genauen Einstellung ins Niveau, worauf der Winkel, den *B* mit der Horizontale macht, leicht zu bestimmen ist. Die Flüssigkeit (Wasser oder wegen der viel geringeren Reibung besser Alkohol) nimmt in *B* einen sehr langen Meniscus an, dessen Krümmung bei einem Rohrdurchmesser von 2—3 mm sich senkrecht zur oberen Wölbung des Rohres stellt, so dass man sehr leicht ablesen kann. Bei einer Neigung des Rohres von $^1/_{25}$ zeigt jedes mm an der geneigten Röhre eine Druckdifferenz von 25 mm Höhe in *A* an. Da man an der Skala leicht $^1/_2$ mm ablesen kann, so kann man leicht Drucke von nur 0,02 mm messen.

Man wendet viel lieber Alkohol an, weil dieser weit schneller als Wasser zu seiner ursprünglichen Lage zurückkehrt. Natürlich muss man die Drucke entsprechend dem spec. Gewichte des Alkohols korrigiren. Bei Alkohol von 0,800 spec. Gew. z. B. entspricht 1 mm nur 0,8 mm Wasserdruck.

Vor jeder Ablesung muss man durch Neigen des Instrumentes das Innere des Rohres *B* oberhalb der Flüssigkeit befeuchten.

Da die Reduktion der Ablesungen auf Vertikaldruck durch die Neigung von *B* nur dann mit der Wirklichkeit übereinstimmt, wenn die Röhre *B* eine absolut gerade innere obere Wölbung hat, was bei Glasröhren selten zutrifft, so ist es vorzuziehen, das Gefäss *B* so zu wählen, dass man seinen inneren Durchmesser genau messen kann, und die Skala auf *B* empirisch zu graduiren, indem man mittels einer Pipette hintereinander bestimmte gleiche Mengen Flüssigkeit eingiesst und die Stellung in *B* notirt. Da man leicht berechnen kann, um welche Höhe die Flüssigkeit in *A* bei jeder Pipettenfüllung gestiegen ist, so ergiebt sich die Multiplikation dieser Grösse auf der Skala von *B* durch die Beobachtungen.

Fig. 60.



Es kommt viel darauf an, an welcher Stelle des Gaskanals das diesen mit dem Manometer verbundene Rohr steht, und in welchem Winkel zur Gasrichtung. Der statische Druck wird nur dann richtig abgelesen werden, wenn die Mündung des Verbindungsrohres senkrecht auf der Richtung des Gasstromes steht (wie in Fig. 58). Der Druck ist aber ein verschiedener an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Gasleitung.

Auf anderem Wege sucht denselben Zweck einer genaueren Ablesung der Drucke das Differential-Manometer zu erreichen. Eine Form desselben ist der Seger'sche Zug- und Druckmesser, Fig. 60 (zu haben bei der Redaktion der Thonindustriezeitung, Berlin).

Eine aus einem kalibrirten Glasrohr gebildete kommunicirende Röhre *A* läuft an ihren oberen Enden in zwei gleichweite grössere Glasröhren *B* und *C* aus. Die kommunicirende Röhre *B A C* ist auf einem Brett befestigt, welches ausserdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze *a a* und Stellschrauben *b b* verstellbare Skala *D* trägt. Die kommunicirende Röhre ist mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten von nahezu gleichem specifischen Gewicht derart gefüllt, dass die Berührungsstelle *x* derselben in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt.

Als Flüssigkeiten zur Füllung können beispielsweise verwendet werden: Wasser und Anilinöl oder Solaröl und verdünnter Weingeist,

von denen je eine Flüssigkeit am besten gefärbt wird. Der Apparat wird in der Nähe der Beobachtungsstelle an die Wand gehängt und bei Messung eines Ueberdruckes über die Atmosphäre der mit einem Pfropfen und Glasrohr versehene Schenkel *B*, bei Messung eines Niederdruckes aber der Schenkel *C* durch Kautschuk-, Glas- oder Metallröhren in Verbindung mit dem Raum gebraucht, in welchem die Druckdifferenz beobachtet werden soll. Der andere Schenkel kommunicirt mit der Atmosphäre.

Ist der Apparat senkrecht angebracht und die Skala durch Verschieben in ihren Schlitzen so gestellt, dass ihr Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten fällt, und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge, einer Gas- oder Windleitung u. s. w. in Verbindung gebracht, so wird eine geringe Niveauverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefässen *B* und *C* herbeigeführt. Die Niveauverschiebung wird in vergrössertem Maassstabe markirt durch eine Verschiebung der Berührungsstelle der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in der engen Röhre *A* und zwar im Verhältniss der Querschnitte des weiteren Gefässes und der engeren Röhre.

Es sei beispielsweise das Querschnittsverhältniss der Röhre *A* und der Gefässe *B* und *C* wie 1 : 20; dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels in *B* um 1 mm eine Verschiebung des Punktes *x* um 20 mm herbeiführen, so dass sehr geringe Niveaudifferenzen deutlich sichtbar gemacht werden können.

Die Theilung der am Apparate angebrachten Skala ist entweder für relative Vergleiche eine empirische, oder aber für genauere Messungen auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Der Abstand der Theilstriche berechnet sich in letzterem Falle aus den Querschnittsverhältnissen der Röhre *A* und der Gefässe *B* und *C* und den specifischen Gewichten der zur Füllung benutzten Flüssigkeiten.

Der Apparat ist um so empfindlicher und genauer, je grösser das Verhältniss des Querschnitts der oberen Gefässe zu dem der engeren kommunicirenden Röhre ist, und je weniger die specifischen Gewichte der zur Füllung verwendeten Flüssigkeiten von einander abweichen.

Ganz auf demselben Princip beruht das Differentialmanometer von König (zu beziehen von Dr. H. Geissler's Nachfolger Fr. Müller in Bonn); nur sind hier die beiden Rohrschenkel koncentrisch in einander angeordnet, was die Füllung ein wenig erschwert, aber die Ablesungen um so genauer macht.

Auf einem anderen Princip beruht der Gasmesser von Langen, modificirt von Lux (J. f. Gasb. 1890, 217; 1891, 288), nämlich darauf, dass bei kommunicirenden Röhren von ungleichem Querschnitte bei einer Störung des Gleichgewichtes durch einseitigen Druck die Fall- bezw.

Steighöhen sich umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Bei grossen Differenzen in den Querschnitten kann man die Aenderung in dem weiten Rohre ausser Betracht lassen und die Druckhöhe nur in dem engen Rohre messen. Fr. Lux in Ludwigshafen liefert 5 Abänderungen für niedere und höhere Drucke und für Zug. Das Instrument (Fig. 61) ist sehr bequem, aber für ganz feine Druckunterschiede nicht berechnet.

Aus dem vom Manometer angezeigten Drucke kann man auch die Geschwindigkeit des Gasstromes berechnen. Nach Péclet (Ser, Physique industrielle I, 249) ist die Formel für die Geschwindigkeit eines Gasstroms bei schwachen Ueberdrucken E:

Fig. 61.

$$V = 396\,\varphi\sqrt{\frac{E}{E+B}\,\frac{1+at}{\delta}},$$

wo E die Wasserdruckhöhe im Manometer, B gleich der dem Barometerstand b entsprechenden Wasserhöhe (also 13,59 b), t die Temperatur und δ die Dichte des Gases ist. Der Werth φ ändert sich nach der Form der Ausströmungsöffnung.

Beispielsweise ist für atmosphärische Luft bei 0° und einem Barometerstand von 760 mm (also B = 10,334 m) die Geschwindigkeit V bei folgenden Werthen von E (in Metern):

E	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001 m
V	117,61	38,763	12,283	3,895	1,232	0,38952 m

Also bringt $^1/_{100}$ mm Ueberdruck schon eine Geschwindigkeit von fast 0,4 m per Sekunde hervor.

Für Löcher in dünnen Wänden ist $\varphi = 0{,}65$, für cylindrische Ausströmungsöffnungen = 0,83, für konvergirende konische Oeffnungen je nach dem Winkel 0,83 bis 0,65, für sich erst ein wenig kontrahirende, dann nach aussen erweiternde konische Oeffnungen bei den folgenden Winkeln α (Fig. 62):

Werth von α	0°	1°	3°	5°	7°	9°	20°	30°	50°
- - φ	1,00	1,24	1,70	2,25	2,45	1,95	1,30	1,18	1,05

Das Maximum liegt also bei 7° und ist 4mal so gross wie die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Oeffnung in einer dünnen Wand.

Für den uns am meisten interessirenden Fall, wo wir mittels eines Manometers, das sich durch ein cylindrisches Verbindungsrohr in das Innere eines Gasstromes mit einer zu dessen Richtung senkrecht stehen-

den Mündung fortsetzt, können wir $\varphi = 1$ setzen, d. h. die oben in m ausgedrückten Geschwindigkeiten direkt annehmen. Immerhin ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Gaskanal-Querschnitte seine ungleiche ist, und wir durch mehrfache Aenderung der Stellung des Rohres *D* (Fig. 58, S. 158), d. h. Hinein- und Hinausschieben desselben, einen mittleren Werth zu ermitteln suchen müssen, wenn wir die Menge der bewegten Gasmasse durch Multiplikation aus der Geschwindigkeit in dem Querschnitt des Gaskanals ermitteln wollen.

Das dynamische Princip der Druckdifferenzmessung wird nach Péclet in der Art ausgeübt, dass man beide Schenkel des Manometers mit dem Gasstrome in Berührung bringt, aber die Mündung des eines

Fig. 62.

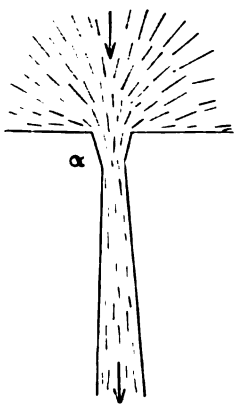
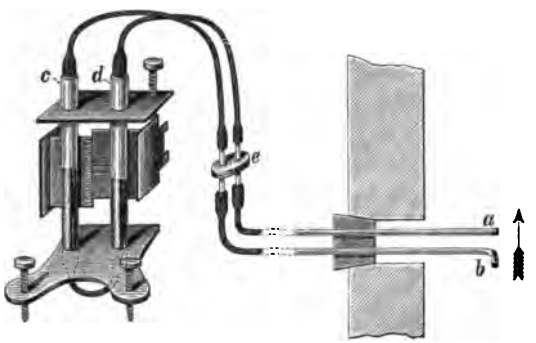


Fig. 63.



Verbindungsrohres senkrecht zur Zugrichtung, die andere durch eine Umbiegung parallel in derselben Richtung gehen lässt. Man misst also hier nicht den Unterschied des Druckes gegenüber dem der atmosphärischen Luft, sondern denjenigen zwischen dem statischen und dynamischen Drucke innerhalb des Gasstromes selbst, was eine sehr feine Messung ergiebt und zur direkten Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes dienen kann. Für diesen Zweck hat Fletcher ein Instrument konstruirt, das von Lunge verbessert und vereinfacht worden ist (Fig. 63)[1]). Vermittels eines Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so dass ihre Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von dessen innerer Wandung abzustehen kommen.

[1]) Zu haben bei Mechaniker J. G. Meyer, Zürich.

Das gerade endende Rohr *a* muss möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muss so stehen, dass der Gasstrom in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren kommuniciren mittels Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*, welches halb mit Aether gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Aether in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Aethersäulen in *c* und *d* wird mittels einer Millimeter-Skala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Kommunikation mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Kontrole der Beobachtung dient.

Die nebenstehenden Tabellen dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen (S. 165).

Wärmemessung.

Dieser Gegenstand kann im vorliegenden Handbuche nur kurz behandelt werden. Ausführlicheres darüber möge man in den Lehrbüchern der Physik nachsehen; auch sei dafür empfohlen F. Fischer's Chemische Technologie der Brennstoffe (1880—1897) und der Abschnitt „Pyrometrische Bestimmungen" in Post's Chemisch-technische Analyse I, 57 ff.[1]). Man vgl. auch in diesem Bande den Abschnitt „Thon".

Wir können für unseren Zweck die Wärmemessung eintheilen in Thermometrie und Pyrometrie. Die erstere umfasst Temperaturen, die noch mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, die letztere die darüber liegenden. In neuester Zeit kann der Technik auch die Aufgabe gestellt werden, so niedrige Temperaturen zu messen, dass das Quecksilber- oder Weingeistthermometer dafür ausgeschlossen ist.

Für thermometrische Zwecke bedient man sich in der Technik so gut wie ausschliesslich der Quecksilberthermometer, seltener der nur für niedrigere Temperaturen (bis ca. 50°) brauchbaren und dabei nicht genauen Weingeistthermometer. Mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern kann man höchstens bis 300° arbeiten, da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers (360°) die ohnehin unvermeidliche Veränderung des Glasgefässes zu stark wird. Doch kann man vermittels Füllung des oberen Raumes mit Stickstoff, namentlich wenn dies unter Druck geschieht, und durch Auswahl passender Glassorten Quecksilber-

[1]) Dieser Abschnitt ist von Weinhold geschrieben, dessen Name, wie der aller übrigen Mitarbeiter jenes Werkes, nur auf dem beim Binden wegfallenden Umschlage als Verfasser desselben genannt ist.

I. Tabelle zur Reduktion der am Aether-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm. b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reducirt aus der in Lunge's Soda-Industrie I., 316 ff., in englischem Maass gegebenen Tabelle).

a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m
0·1	0·575	1·4	2·040	2·7	2·833	5·0	3·855	10·0	5·452	19·0	7·515
0·2	0·771	1·5	2·111	2·8	2·885	5·2	3·931	10·5	5·586	20·0	7·710
0·3	0·944	1·6	2·181	2·9	2·935	5·4	4·006	11·0	5·718	21	7·900
0·4	1·090	1·7	2·248	3·0	2·986	5·6	4·080	11·5	5·846	22	8·086
0·5	1·205	1·8	2·313	3·2	3·077	5·8	4·152	12·0	5·972	23	8·268
0·6	1·341	1·9	2·376	3·4	3·179	6·0	4·223	12·5	6·095	24	8·446
0·7	1·442	2·0	2·438	3·6	3·271	6·5	4·395	13·0	6·216	25	8·620
0·8	1·560	2·1	2·498	3·8	3·361	7·0	4·561	13·5	6·334	30	9·443
0·9	1·636	2·2	2·557	4·0	3·448	7·5	4·721	14·0	6·450	35	10·199
1·0	1·724	2·3	2·615	4 2	3·569	8·0	4·876	15·0	6·677	40	10·903
1·1	1·808	2·4	2·671	4·4	3·616	8·5	5·026	16·0	6·896	45	11·565
1·2	1·889	2·5	2·726	4·6	3·698	9·0	5·172	17·0	7·108	50	12·190
1·3	1·966	2·6	2·779	4·8	3·777	9·5	5·314	18·0	7·314		

II. Tabelle zur Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln.

a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b
−10	1·046	18	0·995	42	0·956	66	0·922	140	0·835	260	0·735
− 5	1·036	20	0·991	44	0·953	68	0·919	150	0·825	270	0·728
0	1·027	22	0·988	46	0·950	70	0·916	160	0·815	280	0·721
2	1·022	24	0·985	48	0·947	75	0·912	170	0·806	290	0·715
4	1·020	26	0·981	50	0·944	80	0·903	180	0·797	300	0·709
6	1·016	28	0·978	52	0·941	85	0·899	190	0·788	320	0·697
8	1·012	30	0·975	54	0·938	90	0·890	200	0·780	340	0·685
10	1·009	32	0·972	56	0·935	95	0·884	210	0·772	360	0·676
12	1·005	34	0·968	58	0·933	100	0·878	220	0·764	400	0·654
14	1·003	36	0·965	60	0·930	110	0·867	230	0·756	450	0·631
15	1·000	38	0·962	62	0·927	120	0·856	240	0·749	500	0·603
16	0·998	40	0·959	64	0·924	130	0·845	250	0·742		

thermometer herstellen, die man sogar bis 550° brauchen kann, die jedoch wegen ihres hohen Preises und ihrer Zerbrechlichkeit in Fabriken wenig in Gebrauch sind. Uebrigens kann man sehr lange Thermometer in aufrechter Stellung, bei denen die hohe Quecksilbersäule entsprechenden Druck ausübt, bis 360° und darüber benutzen.

Die Herstellung der Thermometer wird hier nicht beschrieben, da sie von den Chemikern doch immer käuflich bezogen werden. Auch die Prüfung derselben nach physikalischen Methoden wird in technischen Laboratorien kaum vorgenommen; man kann sich damit begnügen, ein oder mehrere im physikalischen Reichsinstitut geprüfte Thermometer anzuschaffen und die für den praktischen Gebrauch bestimmten Instrumente damit zu vergleichen. Bei Thermometern, die längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ist dies allerdings sehr nöthig. Auch auf Korrekturen für den nicht erwärmten Theil der Skala lässt man sich in Fabriken meist nicht ein, weshalb auch dieser Gegenstand den oben genannten Quellen überlassen bleibt.

Für technische Zwecke muss man häufig besondere Formen von Thermometern herstellen lassen, namentlich solche, bei denen das Gefäss von dem die Skala tragenden Theile ziemlich weit entfernt ist; auch gebogene Röhren u. dgl. müssen öfters angewendet werden. Das Gefäss und die Röhre müssen öfters gegen mechanische Beschädigungen oder Springen durch plötzliche Erhitzung durch Umhüllung geschützt werden. Wenn dies durch ein durchbrochenes Metallrohr u. dgl. geschehen kann, so wird das Thermometer in Flüssigkeiten immer noch die Temperatur annähernd richtig angeben; wenn man aber ein nicht durchbrochenes Schutzrohr anwenden muss, so wird die angezeigte Temperatur immer zu niedrig sein, selbst wenn man, wie dies immer geschehen sollte, den leeren Raum des Schutzrohres mit Quecksilber, Kupferspänen u. dgl. anfüllt. Umwicklung des in den erwärmten Raum hineinragenden Theiles mit Asbestschnur gewährt einigen mechanischen Schutz, macht aber das Thermometer viel weniger empfindlich.

Weinhold macht die sehr zweckmässige Empfehlung, in zweifelhaften Fällen sich durch Einführung eines Stückchens Blei an den Ort, wo das Thermometergefäss zu stehen kommen soll, davon zu überzeugen, dass die Temperatur nicht zu hoch für ein Quecksilberthermometer ist; d. h. unter dem bei 323° liegenden Schmelzpunkt des Bleies. Das eingeführte Stück Blei darf auch nach längerer Zeit noch keine Erweichung an den Rändern zeigen.

Weinhold empfiehlt ferner in Fällen, wo man nicht jeden Augenblick eine Ablesung vornehmen oder kleine rasch verlaufende Schwankungen beobachten muss, die Anwendung eines Hilfskörpers, Fig. 64, aus Gusseisen oder Kupfer mit schräg eingebohrter Höhlung *h* und durchbohrtem Knopf *k*, den man an einem durch den Knopf gesteckten Draht durch eine passende Oeffnung in den betreffenden Zugkanal u. dgl. einführt, nachdem man die Höhlung *h* zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat. Man lässt ihn 10—15 Minuten an dem betreffenden Orte, zieht ihn rasch heraus und senkt sofort ein vorher nahe auf die richtige

Temperatur angewärmtes kleines Thermometer in die Höhlung *h*. Die Ablesung geschieht, sobald das Thermometer auf seinen höchsten Punkt gestiegen ist und wieder zu fallen beginnt.

Vorrichtungen zur selbstthätigen Meldung der Temperatur (in Trockenräumen u. dgl.) nach einer entfernten Stelle, die immer auf elektrischer Leitung beruhen, beschreibt Fischer a. a. O. S. 25 ff, 316 und 602.

Ein Registrirthermometer, das an einem entfernten Orte wirken kann, ist z. B. das von Hallensleben, D. R. P. 73911 (bei Fischer Seite 603).

Für die Pyrometrie sind hauptsächlich folgende Verfahren in praktischem Gebrauche:

1. Bis höchstens 550° kann man nach S. 165 noch Quecksilberthermometer verwenden, welche besonders lang, unter Druck mit Stickstoff gefüllt sind u. dgl.

Fig. 64.

Analog sind die statt des Quecksilbers mit einer leichtflüssigen Legirung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer, die aber recht theuer und dabei sehr zerbrechlich sind.

2. Die Ausdehnung fester Körper wird namentlich in Form von Metall-Pyrometern benutzt (ausf. bei Fischer S. 4 und 312). Eines der am meisten, namentlich in England, verwendeten und bis 900° brauchbaren ist dasjenige von Gauntlett und Desbordes (von Schäffer und Budenberg, Magdeburg, zu beziehen), bei dem der Unterschied in der Ausdehnung eines schmiedeeisernen und eines kupfernen Rohres beobachtet wird. Häufig benutzt man eine Kombination von Graphit (der als nicht durch Wärme ausdehnbar angesehen wird) und Metall, wie bei dem in Deutschland wohl (früher) am meisten verbreiteten Graphitpyrometer von Steinle & Hartung, das bis 1200° graduirt ist.

Da die Längenausdehnung der Metalle sich bei öfterer und längerer Erhitzung ändert, so ist kein einziges der auf diesem Princip beruhenden Pyrometer zuverlässig und sie müssen jedenfalls öfters mit einem Normalinstrument verglichen werden.

3. Die Ausdehnung von Dämpfen und der dadurch entstehende Druck wird benutzt in dem Thalpotasimeter von Klinghammer, ein enges, unten geschlossenes, oben S-förmig gebogenes Rohr, dessen kurzer Schenkel völlig, der lange zu $^2/_3$ mit einer entsprechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Dampfdruck am Manometer gemessen wird und dadurch die Temperatur anzeigt. Für Temperaturen von -65 bis $+12{,}5^0$ dient als Füllung flüssige Kohlensäure, für -10 bis $+100^0$ Schwefligsäure-

anhydrid, für +35 bis 120° wasserfreier Aether, für 100—226° destillirtes Wasser, für 216—360° hochsiedende Petroleumöle, für 357—780° Quecksilber.

4. Luftpyrometer, d. h. solche, bei denen der durch Ausdehnung der Luft entstehende Druck gemessen wird, giebt es in grosser Zahl (vgl. Fischer S. 32, 318, 596). Die von den Physikern gebrauchten Instrumente sind viel zu subtil für technische Zwecke; aber auch für solche sind specielle Luftpyrometer konstruirt worden, von denen diejenigen von Wiske (D. R. P. 9681), F. Fischer (Zsch. f. angew. Chem. 1890, 591), Knöfler (D. R. P. 40081 und 43603) und Heisch und Folkard (J. Soc. Chem. Ind. 1886, 634; Fischer a. a. O. S. 597) erwähnt sein mögen.

Eine eigene Art von Luftpyrometern sind diejenigen, bei denen der Druckunterschied zwischen gewöhnlicher und erhitzter Luft gemessen wird, wie in dem Instrument von Wiske (D. R. P. 10065) und dem ziemlich verbreiteten von Wiborgh (D. R. P. 43958; Verbesserung desselben beschrieben in „Stahl und Eisen“ 1891, 915; bei Fischer a. a. O. S. 598). Das letztere ist mit einer Korrektur für Barometer- und Thermometerstand versehen und giebt recht genaue Anzeigen, bedarf aber für jéde Beobachtung einer besonderen, wenn auch sehr einfachen Manipulation, so dass es nicht zu kontinuirlichen Ablesungen geeignet ist.

Ebenfalls zu den Luftpyrometern gehörig ist dasjenige von Victor Meyer und Riddle (Berl. Ber. 1893, 2449 u. 3100; 1894, 3129), bei dem die Luft aus einem erhitzten Platingefäss durch Salzsäuregas verdrängt und nach dessen Absorption gemessen wird.

5. Temperaturbestimmungen durch Beobachtung des Schmelzens von Metalllegirungen wurden zuerst von Prinsep 1828 gemacht und von vielen Anderen wiederholt (vgl. Fischer a. a. O. S. 41, 323). Auch sind specielle dafür geeignete Apparate konstruirt worden. Für höhere Temperaturen benutzt man, ausser reinem Silber und Gold, Legirungen dieser beiden Metalle mit einander und mit Platin in verschiedenen Verhältnissen, deren Schmelzpunkt u. A. durch Erhard und Schertel (Fischer a. a. O. S. 43) und Holborn und Wien (ebend. S. 607), Violle u. A. bestimmt worden sind. Es wird hier von genaueren Angaben darüber abgesehen, da der Techniker sich die für diese (oft sehr bequeme) Methode dienenden Legirungen nie selbst darstellen, sondern sie von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. beziehen wird.

6. Die Veränderung von Thonkörpern durch Schwinden wird in dem ältesten Pyrometer, demjenigen von Wedgwood, benutzt, welches aber völlig unbrauchbar selbst für ganz rohe Messungen ist.

Ganz anders steht es mit den von Seger 1886 (Fischer's Jahresb.

1886, 545; 1887, 30) eingeführten Normalkegeln, kleinen Tetraëdern aus ganz bestimmten Thonmischungen, deren Schmelzen zur Temperaturmessung benutzt wird. Diese Methode ist von Cramer und Hecht (ebend. 1892, 640; 1895, 747; Fischer's Brennstoffe S. 604) noch erweitert worden und gehört heut zu den in der Technik (in erster Linie der Keramik, aber auch sonst) am allermeisten angewendeten. Man kann diese Normalkegel in 58 Nummern, welche Temperaturen von 590°—1850° umfassen, von der Königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin oder dem Laboratorium für Thonindustrie, Kruppstrasse 6, beziehen.

Diese Kegel sind mit eingeprägten Nummern versehen und man setzt einige derselben, entsprechend den zu erwartenden Temperaturen, in bestimmter Reihenfolge auf einer Chamotteplatte an eine Stelle des Ofens, die man von aussen beobachten kann. Man überzeugt sich dann, bis zu welcher Nummer die Kegel im Ofen schmelzen; als Endpunkt dabei gilt es, wenn die wegen ihrer dünnen Form immer zuerst erweichende Spitze, die sich nach einer Seite krümmt, so weit niedergegangen ist, dass sie die Unterlage berührt. Der Schmelzpunkt des letzten Kegels, welcher noch diese Erscheinung zeigt, wird als die Temperatur bezeichnend angenommen.

Hecht giebt (Thonindustrie-Ztg. 1896, No. 18) für jede Kegelnummer die chemische Zusammensetzung und die für ihren Schmelzpunkt durch Vergleichung mit dem Le Chatelier'schen elektrischen Pyrometer geschätzte Temperatur. Da der Techniker so oft darauf Rücksicht zu nehmen hat, so folge hier die Angabe der den Seger'schen Kegeln entsprechenden Temperaturen.

Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur
022	590	010	950	3	1190	15	1430	27	1670
021	620	09	970	4	1210	16	1450	28	1690
020	650	08	990	5	1230	17	1470	29	1710
019	680	07	1010	6	1250	18	1490	30	1730
018	710	06	1030	7	1270	19	1510	31	1750
017	740	05	1050	8	1290	20	1530	32	1770
016	770	04	1070	9	1310	21	1550	33	1790
015	800	03	1090	10	1330	22	1570	34	1810
014	830	02	1110	11	1350	23	1590	35	1830
013	860	01	1130	12	1370	24	1610	36	1850
012	890	1	1150	13	1390	25	1630		
011	920	2	1170	14	1410	26	1650		

Zum Niederschmelzen von Kegel 26 sind die höchsten, bisher in technischen Ofenanlagen (abgesehen von elektrischen Oefen) nur vereinzelt erreichten Temperaturen erforderlich; zu gleicher Zeit entspricht dieser Kegel dem Schmelzpunkt derjenigen Thone, die man als die niedrigst schmelzenden „feuerfesten" Materialien ansehen kann. Die bis zur Platinschmelzhitze hinaufreichenden Kegel 27—36 dienen namentlich zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Thonen etc.

7. Optische Erscheinungen sind mehrfach zur Pyrometrie benutzt worden (Fischer a. a. O. S. 45, 324, 607), in roherer Weise durch Beobachtung der Glühfarbe und Vergleichung mit einem Normalglase oder genauer mit Zuhilfenahme des Spektroskops oder Polariskopes. In Frankreich wird in der That die „lunette pyrométrique" von Le Chatelier nicht selten benutzt, aber an irgend welche Genauigkeit wie Zuverlässigkeit ist dabei nicht zu denken. Vgl. besonders Fischer S. 608 ff.

8. Akustische Erscheinungen. Das Thermophon von Warren und Wipper (Fischer's Jahresb. 1896, 1164) benutzt den Umstand, dass man bei der Wheatstone'schen Brücke den Punkt, wo die Widerstände gleich werden, durch ein Telephon erkennen kann, also ganz wie beim Siemens'schen Pyrometer (s. u.).

Ganz anderer Art ist das Thermophon von Wiborgh (D. R. P. 84034, 1895). Er stellt Patronen her, bestehend aus einem explosiven Körper mit einer feuerfesten, schlechtleitenden Umhüllung. Je nach der Explosionstemperatur des Körpers, der Dicke der Hülle und der äusseren Temperatur wird die Explosion früher oder später eintreten, und man kann daher die Höhe der äusseren Temperatur durch Beobachtung der Zeit ermitteln, welche zwischen dem Einsetzen der Patrone und dem Explosionsknall verstreicht, wofür den Patronen (zu beziehen von Dr. H. Geissler's Nachfolger in Bonn) eine empirisch ermittelte Skala beigegeben ist.

9. Vertheilung der Wärme auf ein grösseres Volum von Gas oder Wasser, wodurch man zu einer Messung vermittels des Quecksilberthermometers gelangt (vgl. Fischer a. a. O. S. 52, 327).

Wir führen von den zahlreichen hierher gehörigen Pyrometern, die für Gase bestimmt sind, nur dasjenige von Bradbury (Fischer S. 55) an, das die Temperatur des heissen Gebläsewindes dadurch zur Messung bringt, dass es den Wind mit dem neunfachen Volum Luft mischt, die Temperatur des Gemisches mit dem Thermometer bestimmt und sie dann mit 10 multiplicirt, was jedenfalls nur annähernd richtig ist.

Viel wichtiger sind die Methoden, bei denen die von einem der Heizquelle ausgesetzten festen Körper aufgenommene Wärme dadurch bestimmt wird, dass man diesen in eine grössere Menge Wasser taucht

und dessen Temperaturerhöhung misst: kalorimetrische Pyrometer. Diese Methode kann bei richtiger Ausführung, aber nur bei solcher, so gute Resultate geben, dass man sie früher zur Kontrole aller anderen Pyrometer angewendet hat. Sie ist bei Fischer S. 57 ff. u. 620 und bei Weinhold a. a. O. S. 68 ff. ausführlich beschrieben, was hier unterbleiben soll, da man neuerdings durch das Le Chatelier'sche elektrische Pyrometer eine weit bequemere und doch auch noch sicherere Kontrole erreicht, und der Gebrauch der pyrometrischen Methode dadurch sehr zurückgetreten ist. Immerhin muss das Princip derselben etwas näher erörtert werden.

Man führt ein Cylinderchen von Eisen, Kupfer oder (am besten) Platin in einem passenden Gefässe in den Ofen ein, lässt ihn so lange darin, bis man annehmen kann, dass seine Temperatur dieselbe wie diejenige des Ofens geworden ist, nimmt ihn schnellstmöglich heraus und lässt ihn in eine bestimmte Menge Wasser fallen, dessen Temperaturerhöhung nun mit den bei kalorimetrischen Untersuchungen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln gemessen wird. Zur Berechnung der Temperatur dient dann folgende Formel:

$$T = t' + \frac{p'(t' - t)}{pc},$$

bei der bedeuten, T die gesuchte Temperatur des heissen Körpers, t' die Endtemperatur des Kalorimeters, t die Anfangstemperatur desselben, p' das „Wassergewicht" des Kalorimeters, p das Gewicht des Metallcylinders, c dessen specifische Wärme bei der Temperatur T. Für die Grösse c giebt es besondere Formeln, auch bei Fischer und Weinhold Tabellen, welche die Rechnung vereinfachen.

Beide Autoren beschreiben auch die von ihnen angewendeten Apparate, von denen es auch noch anderweitige Formen giebt, die zuweilen zur Ersparung der Rechnung für eine ganz bestimmte Wassermenge und darauf passende, dem Thermometer beigefügte Skalen eingerichtet sind, an denen man die Temperatur T direkt ablesen kann. Solche Instrumente, z. B. das von Siemens Brothers, können freilich zu Irrthümern von Hunderten von Graden führen und nur für ganz rohe Bestimmungen dienen; für genauere Bestimmungen muss man sich bescheiden, die oben erwähnten eigentlichen Kalorimeter anzuwenden und jede Beobachtung nach den Formeln und Tabellen auszurechnen.

10. Elektrische Pyrometer. Diese theilen sich in zwei Klassen: solche, welche den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Metalles, und solche, welche die thermoelektrischen Eigenschaften einer Kette zweier Metalle zur Wärmemessung benutzen.

Zur ersten Klasse gehört das Pyrometer von C. W. Siemens in

London (Fischer S. 47), welches längere Zeit für ein durchaus zuverlässiges Normalinstrument galt, indessen diesen Anspruch hat aufgeben müssen. Er verwendet Platindraht von ganz besonderer Reinheit, der schraubenförmig um einen mit einer entsprechenden Rinne versehenen Thoncylinder gelegt ist, der in einem starken, unten geschlossenen schmiedeeisernen Rohre liegt, in dem er durch Asbestumwickelung isolirt ist. Das eine Ende dieses 0,4 mm dicken Platindrahtes ist an einen dickeren Draht, das andere an zwei ebensolche Drähte aus Platin angelöthet; diese drei dickeren Drähte sind durch dünne Thonröhren und isolirt in demselben Eisenrohre geführt, dessen hinterer Theil den Thoncylinder mit der dünnen Drahtspirale enthält; aber nur dieser hintere, nicht der die dicken Drähte enthaltende vordere Theil liegt im Ofen. Die dicken Platindrähte setzen sich dann in Kupferdrähte fort, die zu einem „Differentialvoltameter" führen, welches mit einer mässig starken galvanischen Batterie in Verbindung steht. Der Strom der letzteren theilt sich in zwei Zweige, von denen jeder durch eines der Voltameter, der eine ausserdem durch einen bekannten Widerstand, der andere durch den zu messenden Widerstand geht. Da die Stromstärken in den beiden Zweigen den Widerständen umgekehrt und die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen den Stromstärken direkt proportional sind, so giebt das Verhältniss der in den beiden Voltametern entwickelten Knallgasmengen das umgekehrte Verhältniss der Widerstände, und aus diesem berechnet sich auf Grund der von Siemens ermittelten Daten für die Aenderung des Widerstandes durch die Temperatur der in der Hitzequelle liegenden Platinspirale die Temperatur selbst; denn der eine Strom geht durch diesen erhitzten Draht, der andere aber durch den anderen Zweig direkt ohne Erhitzung zurück.

Der hohe Preis des Siemens-Pyrometers (ca. 500 M.) ist in vielen Fällen keinesfalls abschreckend gewesen, namentlich da, wo es nur zur Kontrole billigerer Instrumente dienen sollte. Aber diese Methode hat sich nach zwei Richtungen hin als unzureichend herausgestellt. Die eine derselben, nämlich die Ungenauigkeit der Messung durch die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen, liess sich durch die an und für sich viel näher liegende Anwendung der Wheatstone'schen Brücke vermeiden, worauf sich mehrere Abänderungen durch andere Erfinder (vgl. Fischer S. 326 u. 613) beziehen; von diesen neueren Instrumenten dürfte dasjenige von Hartmann und Braun (D. R. P. 56633) wohl das zweckmässigste sein. Aber der andere Uebelstand des Widerstands-Pyrometers ist ein principiell nicht zu beseitigender, nämlich der, dass man keinesweges ganz sicher ist, dass der Widerstand des Platindrahtes nach längerer Erhitzung genau derselbe für gleiche Temperaturen bleibt; für ganz hohe Temperaturen ist auch die Isolirung ungenügend und

schliesslich gestattet die bedeutende Länge der Widerstandsrolle nur die Messung der mittleren Temperatur eines grösseren Raumes, nicht diejenige einer begrenzten Stelle (Holborn und Wien, Wiedemann's Ann. 1892, 47), alles Uebelstände, denen das thermoelektrische Pyrometer seiner Natur nach nicht ausgesetzt ist.

Die Thermoelektricität ist, wie begreiflich, schon früher zur Messung auch von höheren Temperaturen herbeigezogen worden (vgl. Fischer a. a. O. S. 46), aber die früheren Versuche in dieser Richtung gaben ganz unbrauchbare Resultate. Endgiltig gelöst wurde diese Aufgabe erst 1891 durch Le Chatelier (Compt. rend. 114, 470; Fischer's Jahresb. 1891, 106; Fischer's Brennstoffe S. 616), der uns ein wirklich zuverlässiges und dabei ausserordentlich handliches Instrument zur Messung sehr hoher Ofentemperaturen, ebenso wie zu der der neuerdings erreichten extremen niedrigen Temperaturen geschaffen hat. In Deutschland wird dieses Pyrometer in bequemerer Form von W. C. Heraeus (Hanau) und Keiser & Schmidt (Berlin) gemeinschaftlich hergestellt und von der Physikalischen Reichsanstalt geaicht, so dass man sich auf diese Instrumente vollkommen verlassen kann. Sie sind zwar auch nicht ganz billig (300 M.), aber dies fällt namentlich dann weniger ins Gewicht, wo man mehrere Thermoelemente, für verschiedene Oefen, mit einem und demselben Galvanometer verbindet.

Das Le Chatelier-Pyrometer (Fig. 65 u. 66) besitzt als eigentlich aktiven Theil eine thermoelektrische Kette, gebildet aus einem 0.6 mm starken, 1,5 m langen Draht *a* aus reinem Platin, verbunden mit einem gleich starken und langen Draht *b*, bestehend aus einer Legirung von 90 Platin und 10 Rhodium. Die Verbindungsstelle, deren Temperatur die Stromstärke bestimmt, darf nicht durch ein fremdartiges Loth hergestellt sein; Le Chatelier verbindet die beiden Drähte durch Zusammendrehen, Heraeus (gewiss sicherer!) durch direktes Zusammenschmelzen. Die beiden Drähte sind in der aus Fig. 66 ersichtlichen Weise durch 1 m lange Porzellanröhren *c*, *d* isolirt[1]) und diese durch das Eisenrohr *e e* nach aussen hin geschützt. Aussen setzen sich die Drähte in eine Platinleitung fest, die zu einem Galvanometer nach d'Arsonval, *B* (Fig. 65) führt, dessen Zeiger auf zwei Skalen spielt. Die eine derselben zeigt die elektromotorische Kraft in Volt an, die andere die entsprechenden Temperaturen, wie sie in der Physikal. Reichsanstalt durch Vergleichung mit dem Luftthermometer ermittelt worden sind; man kann also die Angaben des Instrumentes mittels der ersteren

[1]) In reducirendem Feuer entsteht eine Platinkohlenverbindung, welche die elektromotorische Kraft verändert; die Porzellanröhren, von denen das äussere glasirt ist, verhindern diese Wirkung der Feuergase.

Fig. 65.

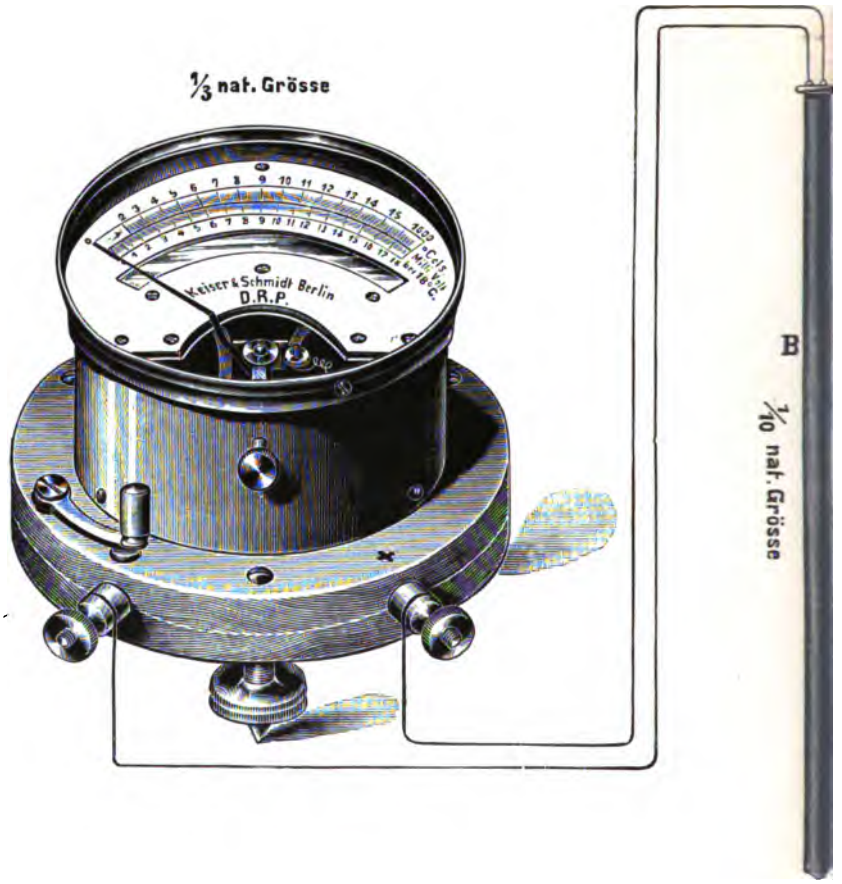
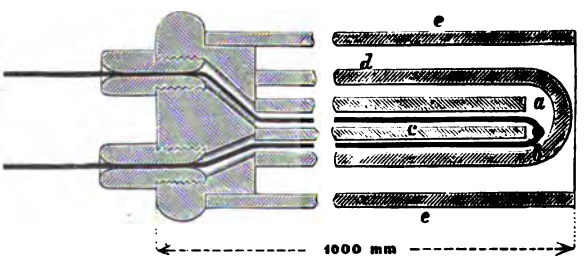


Fig. 66.

Schnitt der nat. Grösse von B.



Skala leicht durch Vergleichung mit einem Clark'schen Normalelemente kontroliren.

Statt der in Fig. 66 gezeigten Form des Porzellan- und Eisenrohres, die sich für grössere Oefen eignet, kann man leicht andere Formen herstellen, die für Tiegel, Röhren und andere Laboratoriumsapparate geeignet sind. Es ist grade ein sehr grosser Vorzug dieses Instrumentes, dass es ganz ebenso gut im Kleinen wie im Grossen verwendbar ist, da eben nur die Verbindungsstelle der beiden Drähte *a* und *b* der Hitzequelle ausgesetzt zu werden braucht.

Man kann das Galvanometer an einem beliebigen Orte, also z. B. im Zimmer des Betriebsleiters, aufstellen, jedenfalls aber an einem vor Erschütterungen sicheren Orte, z. B. auf einer Wandkonsole. Bei grösserer Entfernung von dem Thermoelemente, wenn der äussere Widerstand der Leitung ein Ohm wesentlich überschreitet, muss dies bei der Aichung berücksichtigt werden. Die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit der Zuleitung zum Galvanometer sollen Zimmertemperatur nicht wesentlich überschreiten; man kann das durch genügende Länge des Elementes oder auch durch besondere Kühlung erreichen.

Das Galvanometer muss stets, wenn es von seinem Platz entfernt werden soll, vorher arretirt werden. Nur wenn es auf fester Unterlage, am besten einer Wandkonsole, aufgestellt ist, darf die Arretirung gelöst sein. Die Auslösung geschieht durch vorsichtiges, langsames Herausschrauben der am oberen Theil des Galvanometergehäuses befindlichen Arretirungsschraube und macht sich dadurch kenntlich, dass der Zeiger zu schwingen beginnt. Nur wenn das Galvanometer genau wagerecht aufgestellt ist, wird sich der Zeiger auf den Nullpunkt einstellen und das Instrument richtig anzeigen. Um dieses zu erreichen, ist folgende Einrichtung getroffen. Die Achse des den Zeiger tragenden umwickelten kleinen Rahmens endigt oben in einem kleinen, runden Metallscheibchen. Bei richtiger Einstellung der drei Fussschrauben des Galvanometers muss sich dieses Scheibchen genau in der Mitte der kreisrunden Ausbohrung, in welcher es spielt, befinden. Der Widerstand des Leitungsdrahtes darf 1 Ohm nicht wesentlich übersteigen. Für die in den meisten Fällen in Betracht kommenden Entfernungen zwischen Element und Galvanometer bis zu 100 Meter genügt isolirter Kupferdraht von 2 mm Stärke. Die Angaben der jedem Pyrometer resp. Element beigefügten Tabelle, welche das Ergebniss der von der Physik.-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Aichung enthält, sind für den Fall gültig, dass die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit den Zuleitungsdrähten in schmelzendem Eis liegen, also eine Temperatur von 0^0 haben. Ist die Temperatur an dieser Stelle eine höhere, so muss die Skala des Galvanometers mittels des Kurbel-

griffs um die Anzahl der höheren Temperaturgrade von rechts nach links verrückt werden, so dass beispielsweise bei einer Temperatur von 50° der freischwingende Zeiger sich nicht auf 0°, sondern auf 50° einstellt. Man kann natürlich auch den Angaben des auf 0° eingestellten Galvanometers die Differenz in der Temperatur zurechnen.

Im Allgemeinen sind die Längenverhältnisse des Elements so zu wählen, dass die Verbindungsstellen hinreichend weit vom Ofen entfernt sind, so dass ihre Temperatur nicht viel über Zimmertemperatur steigt. In der Technik wird man dann in der Regel die geringe Differenz vernachlässigen und die Angaben des Galvanometers, welches nach dem dazu gelieferten Element geaicht ist, als hinreichend genaue ansehen können. Die Elemente dürfen im Allgemeinen nur da ohne Schutzhüllen zur Verwendung kommen, wo eine Berührung mit Substanzen, die das in glühendem Zustand befindliche Platin angreifen, ausgeschlossen ist. Einen solchen schädlichen Einfluss übt auch jede leuchtende Flamme aus. Wenn einer der Elementdrähte in sich reisst, genügt es, die beiden Enden auf etwa 1 cm Länge fest zusammenzuwickeln, so dass inniger Kontakt stattfindet. In gleicher Weise lässt sich die Verbindungsstelle der beiden Elementdrähte, das ursprünglich durch Verschmelzen entstandene Kügelchen, durch festes Zusammendrehen der beiden Drahtenden herstellen. Für die meisten technischen Zwecke wird es nöthig sein, das Element in ein Porzellanrohr montirt zur Verwendung zu bringen. Der eine Elementdraht wird dann durch ein enges Porzellanrohr hindurchgesteckt, so dass das Kügelchen, zu welchem Platin- und Platin-Rhodiumdraht verschmolzen sind, vor der einen Oeffnung dieses Rohres liegt, während der andere Elementdraht an die äussere Wandung des Rohres zu liegen kommt, welches so die Isolirung der beiden Drähte von einander herstellt. Dieses engere Porzellanrohr kann natürlich auch aus mehreren Stücken bestehen. Ein weiteres aussen glasirtes Porzellanrohr, welches am unteren Ende geschlossen ist, dient dann zum Schutz des Elements gegen die Feuergase u. s. w. In vielen Fällen wird es rathsam sein, das Porzellanrohr gegen mechanische Verletzung und vor zu schroffen Temperaturschwankungen dadurch zu schützen, dass man es mit Asbestschnur umwickelt in ein Eisen-, Nickel- oder Chamotterohr steckt. Man muss dann Sorge tragen, dass die Metallschutzrohre sich in glühendem Zustande nicht verbiegen und so die Porzellanrohre zerbrechen.

Wenn man das Element längere Zeit im Ofen lässt, muss man es entschieden, wie oben beschrieben, durch ein geschlossenes, glasirtes Porzellanrohr schützen, das mit Asbestschnur umwickelt und meist noch durch ein geschlossenes Schmiedeisenrohr (Gasrohr) von 25—30 mm Licht-

weite vor dem Springen bewahrt wird. Bei Temperaturen unter 1000° ist weiter keine andere Vorsicht nöthig; bei höheren, wo das Eisen weissglühend wird und sich dann verbiegen und das Porzellan zerbrechen würde, darf man das Element nur kurze Zeit im Ofen lassen, oder aber man muss durch Auflagerung des Eisenrohres auf einer Chamotteplatte das Verbiegen verhindern. Auch Bestreichen mit Lehm oder Umgeben mit einem weiteren Chamotterohre leisten gute Dienste.

Es dauert 5 Minuten, bis ein durch Porzellanrohr geschütztes, und 10 Minuten, bis ein darüber hinaus mit Asbestschnur und Eisenrohr umgebenes Element eine Temperatur von 700° annimmt. Will man eine fast augenblickliche Ablesung erreichen, so lässt man die Löthstelle vollkommen frei und schützt nur die Schenkel des Elementes vor den Flammengasen durch Porzellan, Asbest und Eisenrohre wie oben. Natürlich wird dabei das den Flammengasen offen ausgesetzte Ende mit der Zeit mürbe; man braucht es dann nur abzuschneiden und die freien Enden durch festes Zusammenwickeln (oder Zusammenschmelzen) wieder zu vereinigen.

Unter allen Umständen wird man schroffe Temperaturschwankungen vermeiden, also die Rohre langsam erwärmen, ehe man sie einführt, und ebenso beim Herausnehmen allmählich erkalten lassen.

Berechnung der Analysen.

Für technische Laboratorien ist noch weit mehr als für wissenschaftliche jede Abkürzung der Rechnungen willkommen, um so mehr, wenn sie zugleich zur Vermeidung von Irrthümern beiträgt. Die Anwendung von Logarithmen ist dabei nicht sehr gebräuchlich; vierstellige Logarithmen sind für die meisten Fälle nicht ausreichend, da ja hier die vierte Stelle schon unsicher ist und fünfstellige sind zu wenig bequem. Weit besser sind Rechentafeln, welche direkt Produkte mehrstelliger Zahlen angeben, wie die alten Crell'schen oder von neueren z. B. diejenigen von Zimmermann (Berlin, Ernst & Korn). Noch bequemer sind speciell für chemische Zwecke berechnete Tafeln, wie sie z. B. im „Fresenius“ und als besonderes Werk in ausgedehnterer Form in Kohlmann und Frerichs, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse (1882) zu finden sind.

Natürlich reichen die veröffentlichten Tafeln für viele Specialzwecke nicht aus, und man wird sich dann solche selbst konstruiren müssen. Sehr gute Dienste leistet es schon, wenn man die Vielfachen eines oder mehrerer häufig gebrauchter Reduktionsfaktoren von 1—10 vor seinem Schreibplatze fixirt, wie z. B. die in diesem Werke im Abschnitt „Schwefelsäure“ (auch die S. 140 gegebenen) Faktoren beim Gebrauche des Nitrometers.

Sowohl bei wissenschaftlichen, wie bei technischen Analysen ist es allgemeine Regel, die Berechnung bis auf eine, aber nur eine Stelle weiter als diejenige, welche man für sicher halten kann, auszudehnen. Wenn es uns eine Methode gestattet, Zehntelprocente mit Sicherheit zu bestimmen, so dürfen wir bei der Aufstellung der Resultate nie mehr als die zweite Decimalstelle der Procente angeben. Für gewisse Zwecke darf sogar dies nicht geschehen, um die kaufmännischen Beamten nicht zu verwirren; wenn z. B. ein Erz nach ganzen Procenten eines Bestandtheiles bezahlt wird, so wird man bei dem Analysenbericht oft eben nur ganze Procente angeben, höchstens aber Viertel oder Zehntel.

Selbstverständlich dürfen wir hier nicht zwei ganz verschiedene Fälle mit einander verwechseln. Wo wir den Hauptbestandtheil einer Substanz zu ermitteln haben, der vielleicht 50, 80 oder 90 Proc. derselben ausmacht, da werden wir so gut wie nie über die zweite Decimale der Procente hinausgehen können, denn selbst die erste wird nur ausnahmsweise sicher zu ermitteln sein. Auch in den meisten anderen Fällen wird es nutzlos oder geradezu irreführend sein, mehr als zwei Decimalstellen der Procente anzugeben. Wo es sich aber um Ermittelung eines nur in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandtheiles handelt, z. B. Gold in einem Quarze, oder Phosphor in Stahl, oder Ammoniak in Trinkwasser u. s. f., da werden Hunderstel oder selbst Tausendstel von Procent der Ursubstanz anzuführen sein, wenn unsere Methoden eben gestatten, dies zu bestimmen, und wenn es zugleich auf so geringe Mengen ankommt. Als Leitstern dafür müssen wir uns immer grade diese Fragen vorlegen.

Eine sehr wichtige Frage bei der Ausrechnung der Analysen ist diejenige: was für Atomgewichte sollen wir zu Grunde legen? Die Arbeiten im Gebiete der Atomgewichtsbestimmung gehen immer fort; noch in den letzten Jahren sind verschiedene, viele Jahre lang als unerschütterlich geltende Grundzahlen (z. B. $H:O = 1:15{,}96$) als unrichtig nachgewiesen worden, und es ist nicht anzunehmen, dass dieses Kapitel schon als abgeschlossen anzusehen ist. Unter diesen Umständen sind viele hervorragende Chemiker der Meinung, dass es jedenfalls für technische Zwecke vorzuziehen ist, sich der abgerundeten Atomgewichte zu bedienen, von denen nicht so leicht anzunehmen ist, dass sie durch den Fortschritt der Wissenschaft noch abgeändert werden. Andere sagen freilich, der Chemiker habe kein Recht, wissentlich falsche Zahlen anzuwenden; also z. B. 127 für Jod ist jedenfalls zu hoch, statt 126,8 oder 126,9. Für wissenschaftliche Zwecke ist dies auch kaum zu bestreiten; aber für technische hat der Gebrauch der abgerundeten Zahlen doch sehr viel für sich, da er einen der Anlässe zu Streitig-

Atomgewichte (1898).

	genaue	abgerundete		genaue	abgerundete
*Aluminium	27,1	27	Natrium	23,05	23
Antimon	120	120	Nickel	58,7	59
Argon	40 (?)	—	Niob	94	94
Arsen	75	75	Osmium	191	191
†Baryum	137,4	137	Palladium	106	106
*Beryllium	9,1	9	Phosphor	31,0	31
Blei	206,9	207	*Platin	194,8	195
Bor	11	11	Quecksilber	200,3	200
Brom	79,96	80	*Rhodium	103,0	103
Cadmium	112	112	Rubidium	85,4	85
Cäsium	133	133	*Ruthenium	101,7	102
Calcium	40	40	Samarium (?)	150,0	150
*Cer	140	140	Sauerstoff	16,00	16
Chlor	35,45	35,5	Scandium	44,1	44
*Chrom	52,1	52	Schwefel	32,06	32
Didym (?) Praseo-	140	—	Selen	79,1	79
Didym (?) Neo-	144	—	Silber	107,93	108
Eisen	56,0	56	*Silicium	28,4	28,4
*Erbium (?)	166	166	Stickstoff	14,04	14
Fluor	19	19	Strontium	87,6	87,5
Gallium	70	70	*Tantal	183	183
Germanium	72	—	*Tellur	127	127
Gold	197,2	197	Thallium	204,1	204
Helium	4 (?)	—	*Thorium	232	232
Indium	114	114	Titan	48,1	48
Iridium	193,0	193	Uran	239,5	240
Jod	126,85	127	Vanadium	51,2	51
Kalium	39,15	39	Wasserstoff	1,01	1
Kobalt	59	59	Wismuth	208,5	208
Kohlenstoff	12,00	12	Wolfram	184	184
Kupfer	63,6	63,5	Ytterbium	173	173
Lanthan	138	139	*Yttrium	89,0	89
Lithium	7,08	7	*Zink	65,4	65,4
*Magnesium	24,36	24,4	Zinn	118,5	118
Mangan	55,0	55	Zirconium	90,6	90
Molybdän	96,0	96			

keiten zwischen verschiedenen Chemikern und zu Verschiedenheiten zwischen Analysen aus früherer und späterer Zeit hinwegräumt.

In den letzten Jahren sind hauptsächlich die von F. W. Clarke, von Lothar Meyer und Seubert und von Ostwald gemachten Zusammenstellungen der Atomgewichte benutzt worden, wozu dann noch diejenige von Th. W. Richards (Amer. Chem. Journ. **20**, 543; Chem. Centralbl. 1898, II, 530) kam. In allerneuester Zeit ist auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft von Landolt, Ostwald und Seubert eine neue Zusammenstellung gegeben worden (Berichte 1898, S. 2761), welche wohl als die maassgebendste anzusehen ist und daher hier (a. v. S.) wiedergegeben werden soll. Als Grundlage ist das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000 angenommen; die übrigen Atomgewichte sind mit so viel Stellen gegeben, dass noch die letzte Stelle als sicher angesehen werden kann (was nur bei Nickel, Wismuth und Zinn nicht ganz zutrifft). Wo ein Fragezeichen steht, bestehen Zweifel über die Homogenität der betreffenden Elemente oder bezüglich ganzer Einheiten des Atomgewichtswerthes. Vermuthlich wird jedes Jahr eine neue Tabelle erscheinen, auf der die inzwischen nöthig gewordenen Verbesserungen eingetragen werden sollen (die gewiss nicht ausbleiben werden).

Schon aus diesem Grunde geben wir daneben abgerundete Atomgewichte, wie sie sich für technisch-chemische Rechnungen eignen. Die grosse Mehrzahl derselben stimmt mit den in Lunge's Taschenbuch angewendeten abgekürzten Atomgewichten überein, jedoch mit Ausnahme der mit einem * bezeichneten, welche auf Grund neuerer Arbeiten, hoffentlich definitiv, verändert werden mussten. Zum Glück betrifft dies grösserentheils seltene Körper, die für technische Untersuchungen wenig oder gar nicht in Frage kommen, aber leider befindet sich darunter nothwendigerweise auch Aluminium, Chrom, Magnesium, Platin, Silicium, Zink. In diesen Fällen stimmen eben die Tabellen von Richards und von Landolt, Ostwald und Seubert mit denjenigen von Ostwald und von F. W. Clarke (1891) nahezu überein. Dagegen ist bei Baryum (†) das abgerundete Gewicht 137 belassen worden, weil hier Ostwald und Clarke beide diese Zahl, die mit den älteren stimmt, beibehalten haben, während Richards allerdings 137,43 giebt und auch Landolt etc. 137,4 haben.

Specieller Theil.

Technische Gasanalyse[1]).

Von

Professor Dr. **Ferd. Fischer** in Göttingen.

Bei Untersuchungen von Heiz- und Verbrennungsgasen ist die richtige Ausführung der Probenahme ebenso wichtig, wie die Analysenmethoden.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, dass die Feuergase nur bei sog. Schüttfeuerungen oder den mechanisch ununterbrochen beschickten Feuerungen eine einigermaassen konstante Zusammensetzung haben. Bei den gewöhnlichen Feuerungen, welche periodisch beschickt werden, schwankt die Zusammensetzung der Gase meist sehr bedeutend. Bei einer Dampfkesselfeuerung z. B.

	1 Min. nach d. Schüren	12 Min. später
Kohlensäure	13,5 Proc.	4,0 Proc.
Kohlenoxyd	0 -	0 -
Sauerstoff	5,5 -	16,5 -
Stickstoff	81,0 -	79,5 -
Rauch	vorhand.	0 -

Hier hat daher die Untersuchung einer einzelnen Probe selten Werth. Durchaus ungenügend ist auch die Untersuchung einer sog. Durchschnittsprobe, da selbst bei konstantem Ansaugen der Probe kaum jemals ein den thatsächlich abziehenden Gasmengen entsprechender Bruchtheil gesammelt werden kann, so dass eine wirkliche Durchschnittsprobe nicht erzielt wird. Aber selbst wenn dieses der Fall wäre, würde diese Einzelanalyse selten brauchbare, oft sogar ganz falsche Schlüsse über die fragliche Feuerung veranlassen. Ein zutreffendes Urtheil über eine Feuerung kann man nur durch mehrere rasch hinter einander ausgeführte Einzelanalysen gewinnen, da man nur hierdurch den Einfluss des Schürens u. dgl. feststellen kann. Mit dem S. 196 beschriebenen Apparat ist dieses leicht auszuführen. Kennt man den Brennstoff auch nur einigermaassen, so kann man aus der Gesammtmenge von Kohlen-

[1]) Specielle Methoden der technischen Gasanalysen finden sich in anderen Abschnitten dieses Werkes z. B. Schweflige Säure, Leuchtgas u. s. w. G. L.

säure und Sauerstoff ersehen, ob irgend nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd u. dgl. zugegen sein können[1]), so dass die Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff meist genügt.

Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen können, sind meist selbst genaue maassanalytische Verfahren unzureichend. Hier muss die Gewichtsanalyse mit einer während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe mit dem erwähnten Apparate, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können[2]).

Zur oberflächlichen Beurtheilung einer Feuerung wird schon seit langer Zeit in die abziehenden Gase ein brennender Spahn eingeführt; brennt derselbe weiter, so ist Sauerstoffüberschuss vorhanden. In entsprechender Weise wollen Schäffer und Budenberg[3]), sowie Hempel[4]) eine Gasflamme in den abziehenden Verbrennungsgasen brennen lassen.

Vielfach ist vorgeschlagen, den Kohlensäuregehalt aus dem spec. Gewicht der Gase abzuleiten. Uehling & Steinhart[5]) wollen zu diesem Zweck die Ausströmungsgeschwindigkeit benutzen. Lux und Precht[6]) führen das Gas durch eine Hohlkugel, Pfeiffer (D. R. P.

---

[1]) Da $C + O_2 = CO_2$, so geben auch die in der Luft enthaltenen 21 Proc. Sauerstoff 21 Proc. Kohlensäure; dagegen verschwinden nach $H_2 + O = H_2O$ für je 2 kg Wasserstoff 11,15 cbm Sauerstoff. Für eine Kohle z. B. mit

Kohlenstoff	84 Proc.
Wasserstoff	4 -
Sauerstoff	8 -
Asche, Wasser u. dgl.	4 -

kommen bei der Verbrennung in Betracht für 1 kg 0,84 kg Kohlenstoff und 0,3 kg Wasserstoff. Für je $7 \times 22{,}3$ cbm Kohlensäure wird daher $0{,}75 \times 22{,}3$ cbm Sauerstoff für die Analyse verschwinden. Enthalten daher die Feuerungsgase 14 Proc. Kohlensäure, so müssen bei vollständiger Verbrennung im Mittel noch 5,5 Proc. Sauerstoff vorhanden sein. Nach dem Aufgeben frischer Kohle wird der Sauerstoffgehalt verhältnissmässig geringer (4—5 Proc.), nach der Entsagung aber höher (6—7 Proc.) sein. Analysen, welche diesen Bedingungen nicht entsprechen, sind falsch und daher mit grösserer Vorsicht zu wiederholen (Fischer's Jahresb. 1887, 200 und 202; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 599).

[2]) Vgl. Dingler 251, 323; Fischer's Jahresb. 1885, 1295; Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker 3. Aufl., S. 87.

[3]) D. R. P. No. 42393; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 167.

[4]) Chem. Industr. 1886, 98.

[5]) D. R. P. No. 84890; Fischer's Jahresber. 1896, 1166.

[6]) Fischer's Jahresber. 1893, 1205.

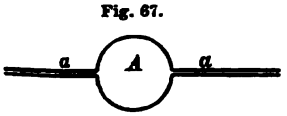
No. 78612) und Arndt[1]) saugen die Rauchgase durch einen an einer Wage hängenden Behälter, während Siegert[2]) die Gase durch einen Behälter führt, in welchem die Hohlkugel an einem Wagebalken schwebt. Letztere haben die Apparate so eingerichtet, dass der Zeiger direkt den Procentgehalt an Kohlensäure angiebt. Da auf das spec. Gewicht der Gase nicht nur Kohlensäure, sondern auch Wasserdampf, unverbrannte Gase u. dgl., ferner der Druck derselben einwirken, so sind die so gefundenen Zahlen nur als Näherungswerthe anzusehen, die lediglich zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht von Dampfkesselfeuerungen u. dgl. dienen können. Für weitaus die meisten Fälle ist die chemische Untersuchung der zweckentsprechend genommenen Gasproben vorzuziehen.

Fig. 68.

Probenahme. Zum Ansaugen der Gasproben[3]) verwende man keine Eisenrohre, da sie aus sauerstoffhaltigen Gasen diesen schon bei niederen Temperaturen theilweise aufnehmen, an reducirende Gase aber wieder abgeben. Verf. selbst ist es vorgekommen, dass Generatorgase, durch ein höchstens schwach rothwarm gewordenes Eisenrohr angesaugt, 26 Proc. Kohlensäure, durch Glasrohr angesaugt aber nur 1,5 Proc. Kohlensäure enthielten[4]). Für Temperaturen unter 500—600° nehme man daher Glasrohre, für höhere Hitzegrade aber Porzellanrohre (Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin), welche in die Wandung des betreffenden Gasbehälters eingelassen werden, worauf man die Fugen dicht mit Lehm u. dgl. verstreicht. Ist man zweifelhaft, ob die Gase gut gemischt waren, so nimmt man zur Kontrole an irgend einer anderen Stelle des betr. Ofens oder Gaskanales ebenfalls gleichzeitig einige Gasproben.

Kann man die Gasproben nicht an Ort und Stelle untersuchen (S. 196), so saugt man sie passend durch etwa 100 ccm fassende Glaskugeln (Fig. 67) an, schmilzt bei *a* ab und kann die Analyse nun zu gelegener Zeit ausführen. Um z. B. die Gase aus Bessemerbirnen zu untersuchen, liess Verf. die Mündung des Porzellanrohres *e* (Fig. 68) etwa 5 cm aus dem stützenden Eisenrohr *b* vorstehen, verband beide mit einem Wulst von Chamottemasse *a*, und vorher das Porzellanrohr bei *c* mit Thon und Wasserglas mit einem Glasrohr *z*, welches wieder mittels Gummi-

Fig. 67.



[1]) D. R. P. No. 70829; Fischer's Jahresber. 1893, 1206.
[2]) D. R. P. No. 42639; Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1888, 1099; 1893, 595.
[3]) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 220.
[4]) Dingler 232, 528.

schlauchs *g* mit einer Anzahl der erwähnten Kugeln verbunden war, worauf schliesslich der Gummiaspirator folgte. Das Rohr wurde nun wagerecht so auf die Mündung der Bessemerbirne gelegt, dass die Mündung des Porzellanrohres mitten im Gasstrom war, mittels des Gummiaspirators die Gase angesaugt und nun von zwei zu zwei Minuten eine Kugel abgeschmolzen.

Um dieses Abschmelzen auch im Freien ausführen zu können, verwendet Verf. eine kleine Oellampe (Fig. 69 und 70 in $^1/_2$ natürl. Grösse) mit entsprechendem Dochthalter *d*. Der mit sog. Bajonnetschluss darauf zu befestigende Blechaufsatz *B* ist unten mit Luftlöchern *c*, oben mit einer grösseren Oeffnung und seitlich mit einem runden Ausschnitt *e* versehen, aus welchem die durch die Löthrohrspitze *n* (mit angesetztem Kautschukschlauch und Mundstück) hervorgebrachte Löthrohrflammeaustritt.

Fig. 69.

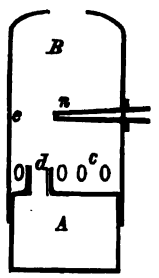
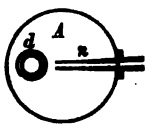


Fig. 70.



Für Gasproben, welche nur wenige Stunden aufbewahrt werden sollen, kann man auch mit Glashähnen versehene leichte Glascylinder[1]) von etwa 100 ccm Inhalt verwenden, welche an beiden Enden gut eingeschliffene Glashähne haben.

Zum Ansaugen verwendet man am bequemsten den kleinen Gummisauger *C* Fig. 75 (S. 196); nur selten wird man einen besonderen Aspirator nöthig haben.

Die Apparate zur Untersuchung der Gase[2]) kann man in zwei Klassen theilen:

1. Messrohr dient gleichzeitig zur Absorption;
2. Messrohr und Arbeitsrohr getrennt.

Zu den Apparaten der ersteren Art gehört ausser dem Eudiometer von Bunsen[3]) die Gasbürette von Cl. Winkler[4]). Die beiden Schenkel (Fig. 71) sind an der Krümmungsstelle durch ein Stück Kautschukrohr *K* verbunden, dessen nach unten führender Ansatz die Reinigung sehr er-

[1]) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe 1 S. 271.

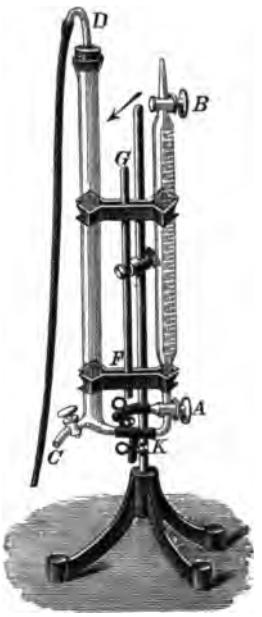
[2]) Vollständige Zusammenstellung der älteren Apparate s. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 224—387.

[3]) R. Bunsen: Gasometrische Methoden (Braunschweig, 1877).

[4]) Cl. Winkler: Untersuchung der Industriegase (Freiberg), Bd. 2, S. 133. Journ. f. prakt. Chem. 1872, 203.

leichtert. Zunächst wird das getheilte Messrohr mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, worauf man die beiden Hähne *A* und *B* abschliesst. Die Absorptionsflüssigkeit wird in das zweite Rohr *B* eingeschüttet, dann das sich unter dem Dreiweghahn *A* sammelnde Gas durch die Längsbohrung desselben nach aussen geleitet, worauf man durch Senkrechtstellung des Hahnes die Verbindung zwischen beiden Röhren herstellt. Zur Erleichterung des Eintrittes der Absorptionsflüssigkeit kann man durch das Rohr *D* etwas Luft einblasen. Um nun die eingedrungene Flüssigkeit mit dem Gase in innigste Berührung zu bringen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, dass man diese wechselweise vertikal und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung giebt, hat man den Hahn *A* in die frühere abschliessende Stellung zu bringen, weil sonst sehr leicht Gas aus der Röhre austreten kann. Bei der Horizontalstellung der Röhre erfolgt die Absorption äusserst lebhaft, wie man wahrnimmt, wenn man dem Apparate wieder senkrechte Lage giebt und den Hahn *A* aufs Neue öffnet. Sofort dringt weitere Flüssigkeit in die Messröhre ein. Dieses Wenden oder Wiegen des Apparates setzt man, unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes *A*, so lange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann, wozu in den meisten Fällen eine Zeitdauer von wenigen Minuten erforderlich ist. Mittels des Abflussrohres *C* oder des Schlauches *K* stellt man dann die Flüssigkeiten in beiden Röhren gleich hoch, worauf die Menge der eingetretenen Flüssigkeit der des absorbirten Gases entspricht. Handelt es sich um die Ausführung einer ganzen Analyse, so wendet man zweckmässig eben so viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat. Man koppelt dieselben durch Kautschukschläuche an einander, saugt sie gemeinsam voll und hat nun eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmter Gasvolumina dicht abgeschlossen zur Verfügung, welche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen und mit Wasserdampf gesättigt zur Absperrung gelangten, so dass, da es sich nur um Feststellung der Volumverhältnisse handelt, die üblichen Korrektionen entbehrlich werden. Da in jedem der zusammengekoppelten Apparate ein anderer Gasbestandtheil bestimmt wird, so wird ein jeder auch eine andere Ab-

Fig. 71.



sorptionsflüssigkeit enthalten müssen. So absorbirt man z. B. in dem einen Kohlensäure durch Kalilauge, in einem zweiten Sauerstoff mittels alkalischen Pyrogallols, in einem dritten Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung.

Zur Absorption von Kohlenoxyd empfiehlt Winkler[1]), sowie verschiedene andere Chemiker, eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, andere ziehen die salzsaure Lösung vor. Beide sind brauchbar, wenn für jede Bestimmung neue Lösung genommen wird; eine bereits verwendete Lösung giebt u. U. Kohlenoxyd ab, so dass bei Untersuchung eines Gases Volumvermehrung eintreten kann, jedenfalls die Analyse unsicher wird.

Die von Raoult[2]) angegebene einfache Gasbürette wurde von Bunte[3]) verbessert. Wie Fig. 72 zeigt, ist die im Stativ *B* gehaltene Bürette *A* mit einem weiteren Rohre[4]) umgeben, um rasche Temperaturänderungen zu verhüten. Um die Gasprobe auf konstanten Druck zu bringen, lässt man aus dem Gefäss *C* Wasser durch den geöffneten Hahn *a* einfliessen. Wenn das Wasser nicht mehr von selbst steigt, dreht man den Dreiweghahn *b* vorsichtig so, dass der trichterförmige, mit Wasser gefüllte Aufsatz *c* in Verbindung mit der Bürette kommt, und lässt das überschüssige Gas entweichen, bis das Wasserniveau auf dem Nullpunkt steht. Der trichterförmige Aufsatz hat eine Marke; diese bezeichnet die Stelle, bis zu welcher man mit Wasser zu füllen hat, um das in der Bürette befindliche Gas genau unter den Druck der Atmosphäre vermehrt um eine Wassersäule von einigen Centimetern Höhe zu bringen. Man stellt zu diesem Zweck den Dreiweghahn *b* kurze Zeit lothrecht und schliesst ihn wieder, wenn kein Wasser mehr aus dem trichterförmigen Aufsatz in die Bürette herabfliesst.

Ist bei Entnahme der Gasprobe eine bedeutende Saugkraft erfor-

---

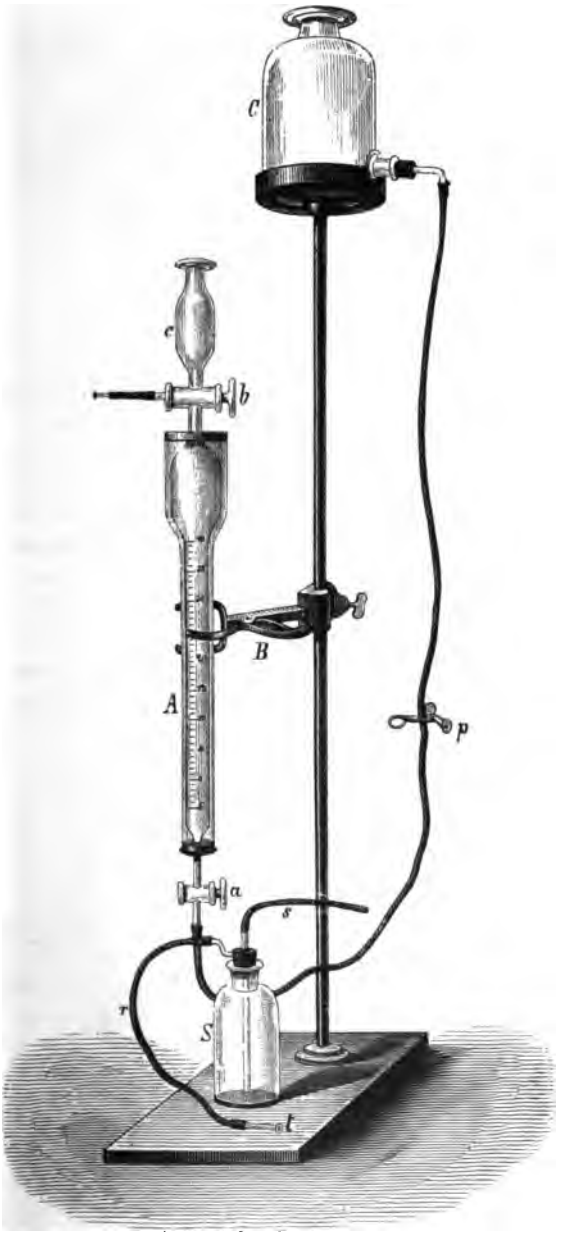
[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1889, 269.

[2]) Compt. rend. 82, 844; Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 226.

[3]) Journ. f. Gasbel. 1877, 447; Dingler's polyt. Journ. 228, 529.

[4]) Böckmann kann diesen Mantel nicht praktisch finden, da er die leichte Handhabung der Bürette erschwert, wie sie zu möglichst rascher Ausführung der Analyse erforderlich ist. Er wendet deshalb die Bürette stets ohne äusseren Glasmantel an, prüft dagegen die Temperatur des aus *C* fliessenden Wassers von Zeit zu Zeit mit dem Thermometer und erneuert, wenn nöthig, häufig das Wasser in *C*. Sollte die Bürette durch strahlende Ofenwärme sich merkbar erwärmen, so kühlt man dieselbe vor Beginn jeder Analyse und jeder Ablesung mit dem Wasser von *C* ab. Auf diese Weise gelingt es seiner Angabe nach, für die Praxis verwerthbare Resultate zu erhalten, ohne dass man allzu ängstlich wegen .der Normaltemperatur zu sein brauchte.

Fig. 72.



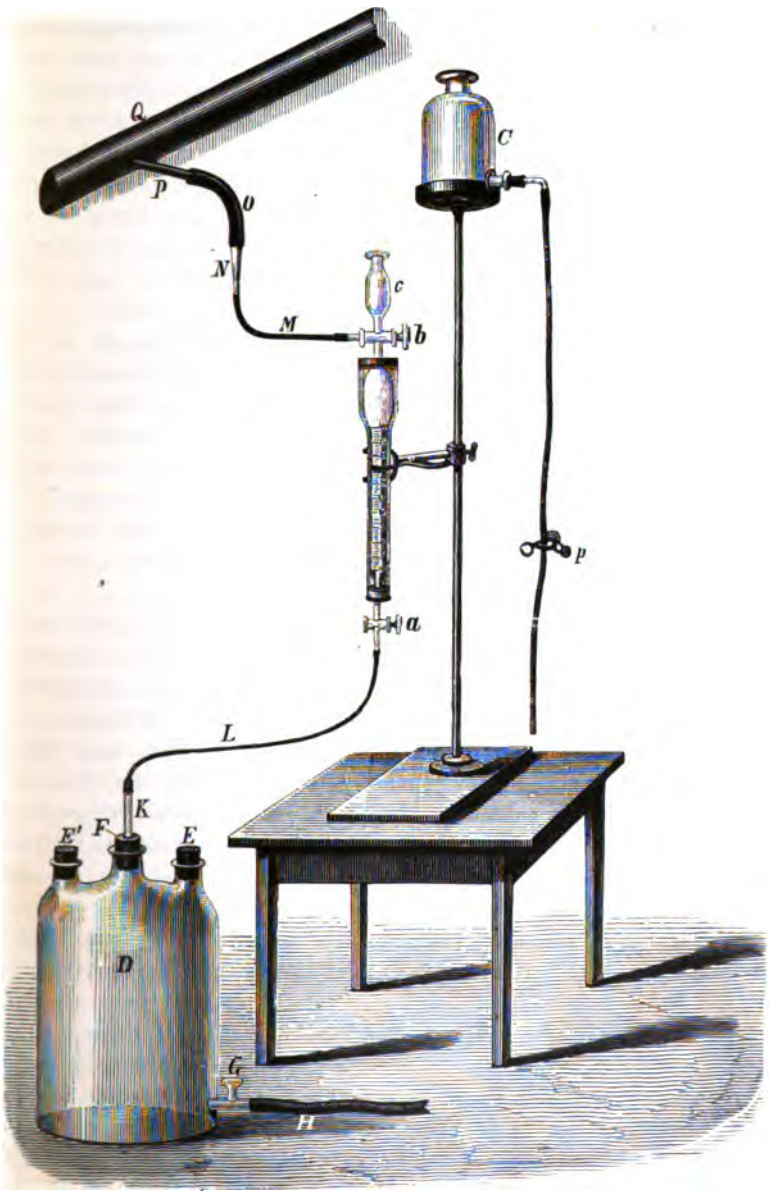
derlich wie bei dem Saturationsgase zwischen Kalkofen und Pumpe, so setzt man in die Rohrleitung *Q* (Fig. 73) ein Rohrstück *P* mit Gummischlauch *O* ein; dieses ist durch Glasrohr *N* und Schlauch *M* mit der Spitze des Dreiweghahnes *b* verbunden. An die untere Spitze der Bürette schliesst sich der Kautschukschlauch *L* an, welcher auf der Glasröhre *K* der mehrere Liter fassenden Saugflasche *D* befestigt ist[1]). Ist die Flasche gefüllt, so verbindet man die Bürette oben und unten mit den Gummischläuchen *M* und *L*, öffnet den Hahn *G* und den Gummistopfen des Tubulus *F* der Saugflasche, bis das Wasser stetig durch den Gummischlauch *H* abfliesst. Alsdann setzt man den Gummistopfen wieder fest in *F* ein und stellt Hahn *a* und Hahn *b* lothrecht. Das Gas wird nun aus der Leitung angesaugt. Man erkennt dieses sofort an den weissen Nebeln, mit welchen sich die Bürette und der leere Raum der Saugflasche füllt. Man lässt etwa 2 Liter Wasser ausfliessen, dreht alsdann den Hahn *a* zu und gleich hierauf den Hahn *b*. Nunmehr schliesst man die Spitze des Dreiweghahns durch ein Kautschukstück mit Glasstäbchen und füllt im Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke. Alsdann öffnet man den Quetschhahn *p* und verbindet, nachdem das aus dem Schlauche herausfliessende Wasser etwaige Luftbläschen entfernt hat, das Ende des Schlauches mit der unteren Spitze der Bürette, öffnet den Hahn *a* und lässt das Wasser in der vorhin erwähnten Weise bis auf Null steigen.

Nachdem man wieder beide Hähne der Bürette geschlossen hat, gilt es, das in der Bürette befindliche Wasser bis auf einen kleinen Rest abzusaugen. Zu diesem Zwecke verbindet man den Kautschukschlauch einer kleinen Saugflasche *S* (Fig. 72) mit der unteren Spitze der Bürette, saugt etwas (um einen luftverdünnten Raum herzustellen) und öffnet alsdann den Hahn *a*. Ist der grösste Theil des Wassers abgesaugt, so schliesst man *a*, nimmt die Bürette aus der Klammer und taucht ihre untere Spitze in koncentrirte Kalilauge ein. Man schliesst den Hahn wieder und bringt die geringe Menge Kalilauge, welche sich nunmehr in der Bürette befindet, durch einmaliges Hin- und Herbewegen in allseitige Berührung mit dem Gase. Alsdann öffnet man den Hahn unter der Absorptionsflüssigkeit, worauf letztere rasch in die Höhe steigt. Man schüttelt nun 2—3 mal und beobachtet, ob beim abermaligen Oeffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Bürette noch steigt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man in den Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke und öffnet vorsichtig den Dreiweghahn *b*. Es wird nun eine geringe Menge Wasser zur Ausgleichung des Druckes in die Bürette fliessen.

---

[1]) Der Verf. folgt hier wesentlich den Ausführungen von Böckmann in voriger Auflage dieses Buches.

Fig. 73.



Man dreht den Dreiweghahn zu und liest die Volumprocente absorbirter Kohlensäure direkt ab.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes saugt man den grössten Theil der Kalilauge ab und lässt in die Bürette eine koncentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali aufsteigen. Man schliesst hierauf den unteren Hahn, schüttelt ziemlich stark und lässt von Neuem die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, bis sich das Niveau hierbei nicht mehr geändert hat. Alsdann füllt man wieder den Trichteraufsatz mit Wasser bis zur Marke, lässt zur Ausgleichung des Druckes die hierzu erforderliche geringe Menge Wasser in die Bürette fliessen und liesst, wenn die an den Wandungen hängende Flüssigkeit möglichst vollkommen herabgeflossen ist, ab. Besser ist es aber wegen der ziemlich starken Adhäsion der Pyrogallussäurelösung an den Glaswandungen, zuerst die Absorptionsflüssigkeit vollkommen durch reines Wasser zu verdrängen und dann erst abzulesen. Man saugt den grössten Theil der Absorptionsflüssigkeit ab, lässt aus *C* Wasser in den Trichteraufsatz fliessen, öffnet etwas den Dreiweghahn *b* und lässt das Wasser so lange in die Bürette, bis das Gleichgewicht in den Drucken wieder hergestellt ist (d. h. bis kein Wasser mehr eintreten kann). Indem man nun mehrere Male (2—3mal) diese Waschflüssigkeit wieder absaugt und durch neues Wasser ersetzt, hat man schliesslich nur noch Wasser in der Bürette, dessen Stand man abliest.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydes saugt man das Wasser ab und lässt eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in die Bürette aufsteigen. Hier ist ein direktes Ablesen über der Absorptionsflüssigkeit natürlich unmöglich, weil Ammoniak sich stets verflüchtigen und so das Niveau der Flüssigkeit herabdrücken wird. Man saugt deshalb nach tüchtigem Schütteln bezw. Hin- und Herbewegen der Bürette die blaue Flüssigkeit bis auf einen kleinen Theil ab und verdrängt zweimal mit Wasser, bevor man abliest. Zählt man die gefundenen Volumprocente Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammen, so ergiebt die Differenz von 100 die Volumprocente Stickstoff.

Man reinigt nun die Bürette vollkommen mit Wasser, lässt die Saugflasche von Neuem mit Wasser sich füllen und beginnt eine neue Analyse.

Bei Herstellung der Absorptionsflüssigkeiten hält man sich nach Böckmann in der Technik meist an keine bestimmten Gewichtsverhältnisse; man bereitet sich vielmehr eine koncentrirtere Lösung von Kalihydrat (in Ermangelung dessen auch von Natronhydrat) und füllt je die Hälfte der Lösung in die Flasche für Kalilauge und für pyrogallussaures Kali. In letztere giebt man einige kleine Löffel voll Pyrogallussäure, bis die umgeschüttelte Flüssigkeit eine tief braunschwarze Färbung zeigt.

Die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür bereitet man sich dadurch, dass man etwa $^1/_4$ Liter Wasser so lange mit gepulvertem Salmiak versetzt, als derselbe sich noch löst, alsdann das gleiche Volumen Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und die Mischung in der Stöpselflasche mit metallischem Kupfer (in Form von Drehspänen oder Bléch) längere Zeit wiederholt schüttelt. Hierauf verdünnt man noch mit so viel Wasser, dass kein starker, belästigender Geruch nach Ammoniak mehr vorhanden ist. Wer jedoch sich an bestimmte Zahlen halten will, der löse zur Bereitung der Absorptionsflüssigkeit für Kohlensäure je 100 g Aetzkali in 200 g Wasser und zur Bereitung der Pyrogallussäurelösung 180 g Aetzkali in 300 ccm Wasser und vermische diese Flüssigkeit mit einer Lösung von gut 12 g Pyrogallussäure in 50 ccm Wasser.

E. Büchner hat diesen Apparat in eine bequeme Form gebracht, welche Böckmann (a. a. O.) empfiehlt. Auf der aus Eichenholz gefertigten Bodenplatte *k* (Fig. 74) befindet sich an der hinteren Seite der Blechaufsatz *L*, welcher die Reagentienflaschen *m*, *n*, *o*, die Absaugflasche *p* und die Porzellantiegelchen 1, 2, 3 enthält. Auf die Platte fest aufgeschraubt ist das Gestell *A*, an dieses anschraubbar sind die Klammern *c* und *d*. Klammer *c* trägt die Bürette, ist bei *x* drehbar und festzustellen mit Schraube *y*. An dem vorderen Ende der Klemme sind Handhaben angebracht zum bequemen Drehen der Bürette. Klammer *d* trägt bei *r* an einer stellbaren Stange die U-Röhre *h*, die mit etwas Wasser und Watte gefüllt ist, ferner durch die stellbare Stange *E* und den Korb *F* die Wasserflasche *G*. *I* ist ein kleines Ablaufgefäss aus Zinkblech für die verbrauchten Reagentien. Das Ganze ist leicht transportabel und alles Nöthige für eine Gasanalyse hat man dicht zusammen.

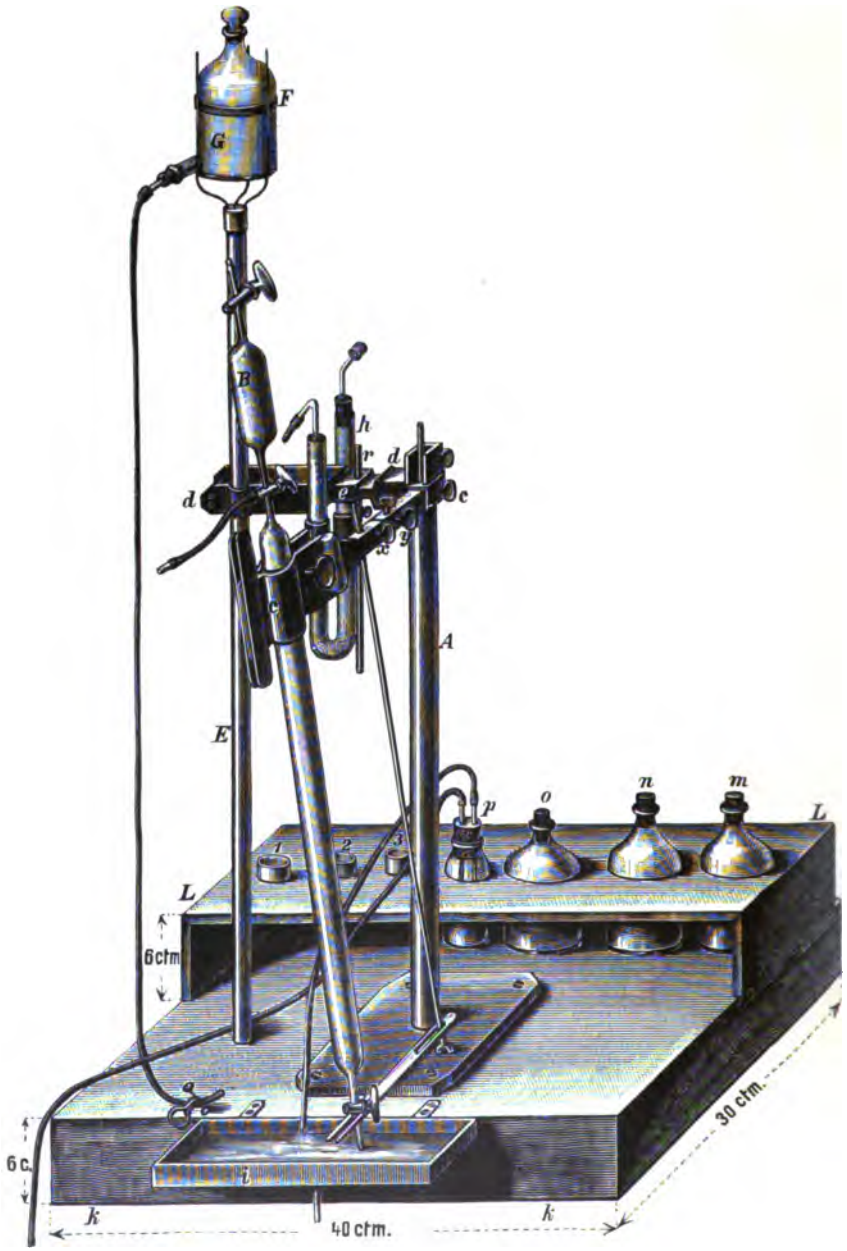
Bei Verwendung aller dieser Apparate ist besonders darauf zu achten, dass vor jeder Probenahme sorgfältigste Reinigung erforderlich ist. Wird — wie meist bei Feuerungsgasen, Saturationsgasen u. dgl. — nur Kohlensäure bestimmt, so wird beim Ansaugen der Probe in eine nicht vollständig gereinigte Bürette der Gasprobe bereits Kohlensäure vor der Messung entzogen, die Analyse daher falsch. Dieser Fehler kommt nach den Erfahrungen des Verf. in der Technik gar nicht selten vor[1]), jedenfalls häufiger als bei Verwendung des Apparates Fig. 75, S. 196.

Apparate mit getrenntem Messrohr und Absorptionsraum haben den wesentlichen Vorzug, dass man damit rascher und bequemer arbeiten kann als mit den Apparaten der ersteren Art. Der erste derartige Apparat wurde 1849 von Regnault und Reiset[2]) angegeben und

[1]) Vgl. Fischer's Jahresbericht 1887, 200 u. 202; Zeitschr. für angew. Chem. 1890, 599.

[2]) Journ. Chem. Soc. 6, 128.

Fig. 74.



später vielfach verbessert[1]). Für technische Zwecke war der Apparat von Schlösing und Rolland[2]) geeigneter, welcher von Orsat[3]), Salleron, dem Verf. u. A. vielfach verbessert wurde[4]). Verf. empfiehlt auf Grund einer zwanzigjährigen Erfahrung die Konstruktion, welche Fig. 75 zeigt[5]).

Der untere, 25—35 ccm fassende Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem Cylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Kubikcentimeter eingetheilt. Das dickwandige, gläserne Kapillarrohr ist an beiden Enden festgelegt, einerseits in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei *c* durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die 3 (bezw. 4) Glashähne schliessen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaassen verständiger Behandlung nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, um allen Russ und Staub zurückzuhalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Bindung der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefässen *D*, *E* (und *F*), welche durch kurze Kautschukschläuche mit dem Hahnrohre verbunden und zur Vergrösserung der Berührungsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende der U-Rohre *E* und *D* ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 ccm fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man die Flasche *L* mit destillirtem Wasser. Zur Füllung der Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und giesst in das Gefäss *D* so viel Kalilauge von 1,20—1,28 spec. Gewicht, dass

---

[1]) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 282.

[2]) Annal. chim. phys. 1868, 55.

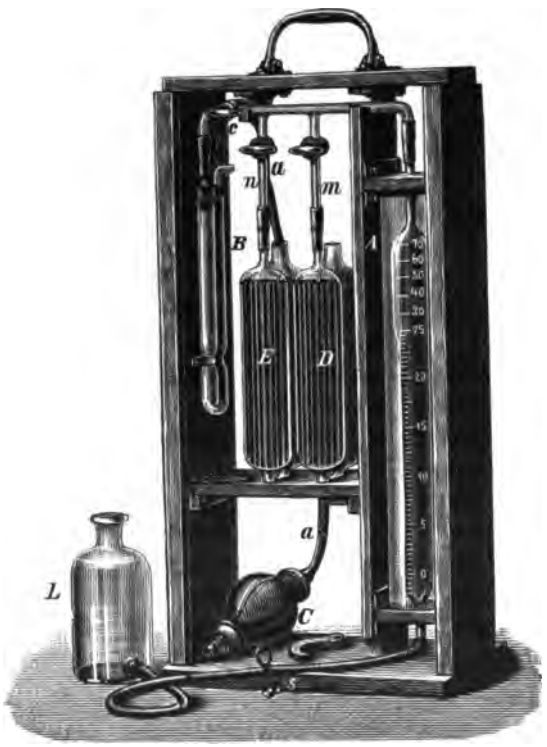
[3]) Annal. des mines 1875, 485 u. 501.

[4]) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 245—250; Jahresbericht 1880, 230.

[5]) Fig. 75 zeigt den vereinfachten Apparat mit nur 2 Absorptionsröhren *D* und *E*; der grössere hat noch eine gleiche (*F*) für Kohlenoxyd.

dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner löst man 15 g Pyrogallussäure in 30 ccm heissem Wasser, fügt 80 ccm der obigen Kalilauge hinzu und giesst das Gemisch in das zweite Gefäss *E* zum Lösen des Sauerstoffs. (Zur etwaigen Bestimmung des Kohlenoxydes bringt man vorher etwa 35 g Kupferchlorid mit 200 ccm koncentrirter Salzsäure und einigen Kupferblechschnitten in eine gut schliessende Flasche und lässt unter häufigem Umschütteln etwa zwei Tage stehen, setzt 60 ccm Wasser hinzu und füllt von der Lösung in das Gefäss *F*.) Man schliesst die Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L* so, dass das Wasser die Bürette *A* füllt, giebt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so dass die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefässes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so dass die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten des anderen Gefässes (*E* bezw. *F*) bis zur Marke aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist[1]). Dann werden die drei Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhre *B* bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *n* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre, oder bei hohen Temperaturen Porzellanrohre, welches mit Lehm o. dgl. luft-

Fig. 75.



[1]) Es empfiehlt sich, diese Handhabung zunächst mit reinem Wasser einzuüben und erst dann die Absorptionsflüssigkeiten einzufüllen.

dicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn *c* wagerecht, presst den Schlauch unmittelbar an dem Rohr, im Rauchkanal mittels Quetschhahns oder der Hand fest zu und öffnet den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muss dann aber völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit verrathen würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muss, sei es durch besseres Ueberziehen des Schlauches, festes Eindrücken der Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, dass die Verbindung von dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10—12maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand *C* zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz *r* schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballon aufblähen lässt, den Daumen lüftet, *C* wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so dass sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht, und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schliesst den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers giebt direkt den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung giebt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammengenommen. (Durch gleiche Behandlung des Gases in dem Gefässe *F* kann noch das Kohlenoxyd absorbirt werden.) Die

Absorptionsfähigkeit der Kupferchlorürlösung wird aber schon nach kurzem Gebrauch unsicher (vgl. S. 188). Verf. zieht daher vor, diese Probe auf Kohlenoxyd nicht auszuführen, und verwendet seit einigen Jahren nur noch den kleineren Apparat (Fig. 75). Ob nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd vorhanden sind, ersieht man ja schon an dem Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff (vgl. S. 184, Note 1). Will man das Kohlenoxyd wirklich bestimmen, so ist das genaue Verfahren S. 208 vorzuziehen. Uebrigens kommt Kohlenoxyd in den Feuergasen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff bei Weitem nicht so oft vor, als meist auf Grund ungenauer Versuche angenommen wird.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so alle fünf Minuten eine bis auf $^1/_5$ Proc. genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach längerem Gebrauch oder zahlreichen Analysen (etwa 100 in einem Tage) träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefässe, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge, Pyrogallat (bezw. Kupferchlorür).

Sollte bei der Arbeit durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillirte Wasser die Lösung in das Gefäss zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, giebt letzterem eine halbe Umdrehung und lässt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muss es erneuert werden.

Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämmtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

Auf Grund der Erfahrungen, welche Verf. bei mehr als 4000 Gasanalysen gesammelt hat, hält er zur Beurtheilung von Dampfkesselfeuerungen[1]), Stubenöfen, Sammelheizungen, Ziegel- und Porzellanöfen, Ultramarinöfen, Sodaschmelzöfen, Potascheöfen[2]) u. dgl. den beschriebenen Apparat für den handlichsten[3]).

---

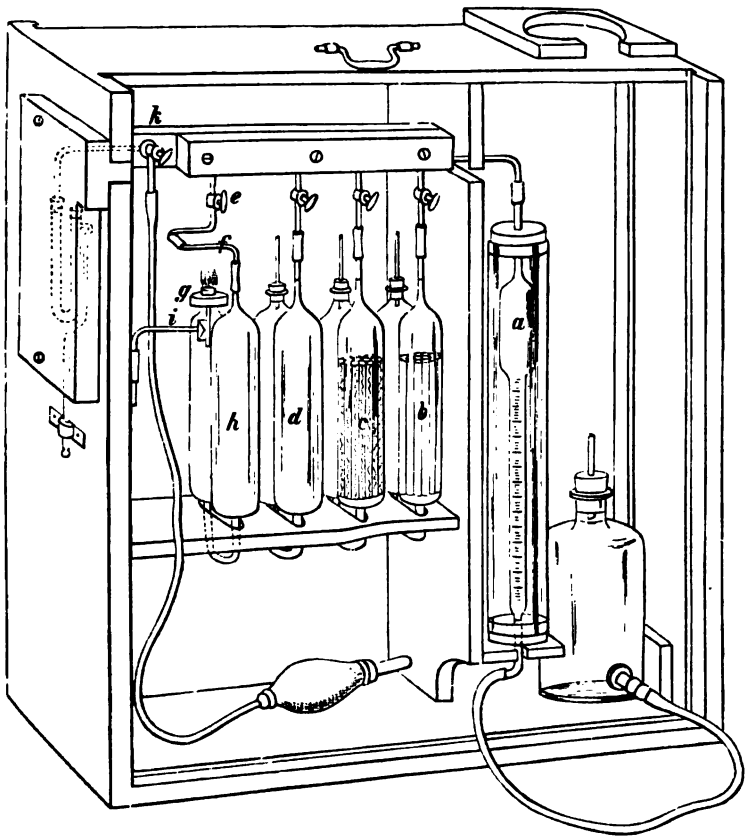
[1]) Dingler 1878, 229, 130; 1879, 232, 346; 233, 183; Jahresber. 1881, 146, 1045 u. 1050; 1882, 131; 1883, 1289; 1885, 1295.

[2]) Fischer's Jahresber. 1878, 431; 1880, 274; 1881, 35 u. 1047; Taschenbuch für Feuerungstechniker 3. Aufl., S. 110—116.

[3]) Der Apparat ist auch vortheilhaft zu verwenden zur Untersuchung der Hochofen- und Kupolofengase (Jahresber. 1879, 71; 1884, 37; 1885, 37), der Be-

G. Lunge[1]) hat die Orsat'sche Konstruktion in folgender Weise verbessert, um auch den Wasserstoffgehalt der Gase bestimmen zu können. Gefäss *h* (Fig. 76) ist bis zu einer am kapillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn, an welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Kapillare angeschmolzen

Fig. 76.



ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungskapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest enthält, kann durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

urtheilung von Puddelöfen (Jahresber. 1881, 35), der Saturationsgase in Zuckerfabriken, zur Beurtheilung von Erdöllampen und Gaskraftmaschinen (Jahresber. 1883, 1229) u. dgl.

[1]) Chem. Industr. 1882, 77; Dingler 245, 512.

Hat man Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]) zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Messbürette *a* befindlichen Gasreste durch Oeffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, dass das Gesammtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Theilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu thun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumenkontraktion nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *k* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (bezw. Sauerstoff) das Gasammtvolumen abgelesen, so zündet man das Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungskapillare mässig, so dass man sie gerade für einen Augenblick anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Standflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Ueberdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche oder durch sanftes Oeffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesammte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen geräth. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Vorsichtshalber kann man das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Konstanz des Volumens überzeugen.

Wie schon S. 188 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keine angenehme quantitative Bestimmung, was man namentlich bei kohlenoxydreichen Gasen zu beachten hat. Man muss deshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ablesung der Volumenkontraktion das Gas noch in dem Absorptionsgefässe *b* von seinem vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäuregehalte befreien und alsdann die Gesammtkontraktion in der Messbürette *a* ablesen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Messbürette *a* folgende Ablesungen:

1.	Nach Absorption der Kohlensäure	3,2
2.	- - des Sauerstoffes	3,2
3.	- - - Kohlenoxydes	24,2
4.	Nach Vermischung mit Verbrennungsluft	9,9

(also 24,2 — 0,9 = 23,3 Luft hinzugeführt)

[1]) Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3 Proc.) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Procentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direkt mit dem Wasserstoff verbrennen.

5. Nach Verbrennung des Wasserstoffes 10,8
(also 10,8 — 0,9 = 9,9 Kontraktion)

6. Nach Absorption der beim Verbrennen aus dem unabsorbirten Kohlenoxyd gebildeten Kohlensäure . . 11,4
(also 11,4 — 0,9 = 10,5 Gesammtkontraktion).

Man hat also in diesem Generatorgase:

Kohlensäure	3,2 Proc.
Sauerstoff	0,0 -
Kohlenoxyd[1])	21,6 -
Gasrest (Stickstoff, Wasserstoff und etwas Methan)	75,2 -
	100,0 Proc.

Die Gesammtkontraktion des Volumens nach der Verbrennung des Wasserstoffes und nach Absorption der vom unabsorbirten Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäure betrug = 10,5. Da nun das in diesen 10,5 ccm enthaltene Volumen Kohlensäure (11,4 — 10,8 = 0,6 ccm) genau gleich ist dem ursprünglich vor der Verbrennung vorhandenen unabsorbirten Kohlenoxyd (also ebenfalls 0,6 ccm) und da ferner sowohl 2 Vol. Wasserstoff als 2 Vol. Kohlenoxyd je 1 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, um in Form von Wasser bezw. Kohlensäure nach vollzogener Gesammtkontraktion verschwunden zu sein, so findet man durch Multiplikation letzterer mit $^2/_3$ das ursprünglich im Generatorgase vor der Verbrennung vorhandene Gesammtvolumen Wasserstoff + (nach der Absorption des CO) unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd. Die Gesammtkontraktion $10{,}5 \times {}^2/_3$ giebt 7,0ccm oder Vol.-Proc. Wasserstoff + unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd. Letzteres ist aber gleich dem nachträglich absorbirten Volumen Kohlensäure, also + 0,6 ccm oder Vol.-Proc. Man hat also gefunden:

Kohlensäure	3,2 Proc.
Sauerstoff	0,0 -
Kohlenoxyd	21,6 -
Wasserstoff (7,0 — 0,6)	6,4 -
Stickstoff und etwas Methan	68,8 -
	100,0 Proc.

W. Hempel[2]) hat die Ettling'sche Gaspipette[3]) in mannigfaltiger Weise ausgebildet. Die Gasbürette (Fig. 77) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei beschwerte Holzfüsse eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, dünnen Gummischlauch mit

[1]) Es wurden absorbirt: 24,2—3,2 = 21,0 Proc. Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbirt 11,4 — 10,8 = 0,6 Proc. von der Verbrennung des unabsorbirten Kohlenoxyds.

[2]) W. Hempel: Gasanalytische Methoden (Braunschweig 1890).

[3]) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 241.

einander in Verbindung stehen. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüsse rechtwinklig umgebogen und konisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äusseren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so dass ein übergezogener Gummischlauch dicht daran befestigt werden kann. Die Messröhre *b* verläuft an ihrem oberen Ende in ein etwa $^1/_2$ bis 1 mm weites, 3 cm langes, starkwandiges Röhrchen, an welches ein kurzes Stück neuer, schwarzer Gummischlauch befestigt ist. Ein Quetschhahn schliesst, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in genügender Weise ab.

Fig. 77.

Die Absorptionspipette (Fig. 78) besteht aus zwei grossen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* mit einander verbunden sind, und dem doppelt gebogenen, $^1/_2$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre („Kapillarrohre") *c*. Kugel *a* fasst etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuss versehene Holzfassung geschraubt. Bei *m* ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare erkennbarer zu machen, eine weisse Porzellanplatte eingelassen.

Die Absorptionspipette für **feste** Reagentien ist wie die vorige konstruirt, nur dass sie statt der Kugel *b* einen cylindrischen Theil *a* (Fig. 79) hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor u. dgl.) gefüllt werden kann. Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstossende Substanzen (wie Brom) benutzt werden. Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingiessen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluss bildet.

Zur Füllung der Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit giesst man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 78) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Kapillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Kapillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 79) geschieht am besten dadurch, dass man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Kapillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingiesst.

Zur Ausführung der Analyse entfernt man die Verbindungskapillare *E* (Fig. 80), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Standröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Messröhre A, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt.

Fig. 78.

Fig. 79.

Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Standröhre auf den Boden des Zimmers und lässt das Gas durch Oeffnen des Quetschhahnes *f* in die Messröhre eintreten.

Um nun 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, füllt man in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, presst dasselbe durch Heben der Standröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Standrohr wieder und lässt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches so viel Wasser zurücktreten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Oeffnet man dann den Quetschhahn *f* des Messrohres einen Augenblick, so gleicht sich der Druck mit dem der äusseren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Kontrolablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird in der aus Fig. 81 ersichtlichen Weise die Pipette durch die Verbindungskapillare *E* mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, dass hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungskapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mit Wasser, steckt die Verbindungskapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefasste und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette. Oeffnet man hierauf den Quetsch-

Fig. 80.

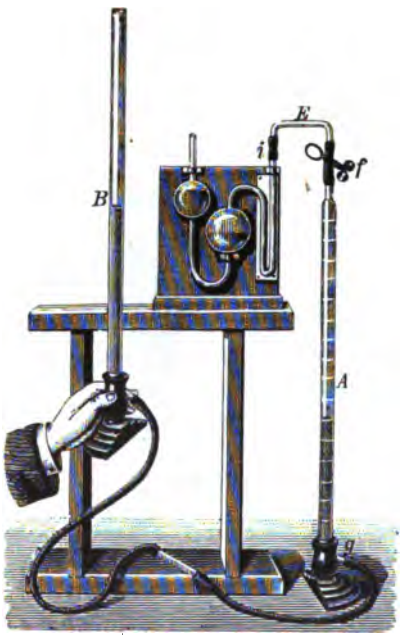
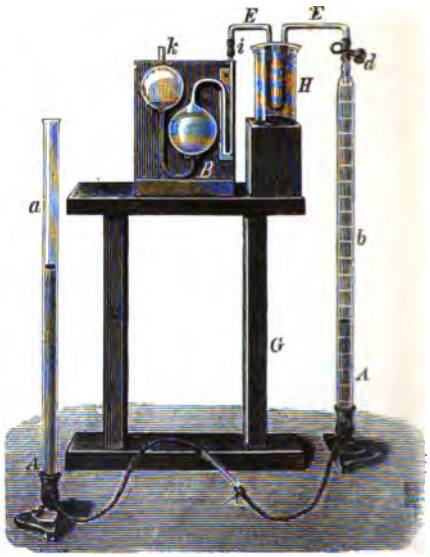


Fig. 81



hahn *f*, indem man gleichzeitig die Standröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette. Ist das Gas übergeströmt, so lässt man noch etwa $^1/_2$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Kapillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Kapillare erfüllenden Wasser abgeschlossen. Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittels des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes Schwenken derselben das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder

und lässt, indem man das Standrohr auf den Fussboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man Acht hat, dass das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettenkapillare, nicht aber in die Verbindungskapillare *E* dringt. Man schliesst den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Standröhre so hoch, dass beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen, und liest ab.

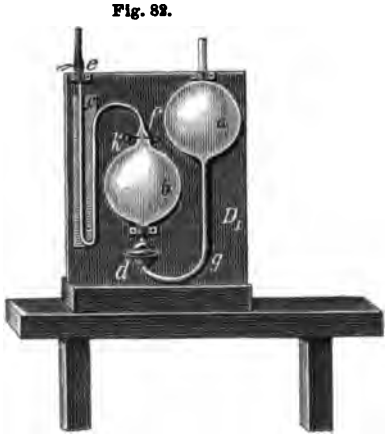
In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten u. s. w. Gasbestandtheil zur Absorption bringen.

Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan wird zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbirt und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt. Während reines Palladium sich indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem Palladium zunächst eine theilweise Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es grosse Massen von Wasserstoff durch Okklusion absorbiren kann. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist also theils Verbrennung, theils Okklusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaktion nöthigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesammtlänge) mit 4 g dieses präparirten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas *H* (Fig. 81) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heisse Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaktion, späterhin zur Abkühlung, damit in Folge zu hoher Temperatur nicht auch das Sumpfgas theilweise verbrenne. Man misst nun das nach Entfernung aller absorbirbaren Bestandtheile bleibende Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff in der Bürette und verbindet mit derselben mittels der kapillaren Röhre *E* das die U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Kapillarröhre *E* mit einer bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Ueberführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu zweckmässig die mit destillirtem Wasser gefüllte Explosionspipette (Fig. 82). Man treibt nun das Gas nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* dreimal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heisse Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas so weit in das Mess-

rohr, dass das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt lässt sich ein für alle Mal dadurch ermitteln, dass man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschliesst, und es durch Einstellen in Wasser auf etwa 9° abkühlt, dann durch eine Kapillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91°, also dem dritten Theil des eingeschlossenen Gasvolumens.

Fig. 82.



Das Palladium wird nach der Reaktion regenerirt, indem man zunächst durch Ueberleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so dass das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten lässt, und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydirt. Da keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muss, so kann derselbe unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden. Dagegen versagt das Verfahren nach Drehschmidt leicht bei Gegenwart von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure u. dgl.

Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Sumpfgas und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 82) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden 150—200 ccm grossen, durch das Rohr *g* mit einander verbundenen Kugeln *a* und *b*, an welche sich das Kapillarrohr *c* anschliesst. Bei *f* sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Oesen *k* stehen, bei *d* befindet sich ein grosser, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nöthige Luft so, dass die Kapillare *c* vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschliesst hierauf den Glashahn *d* und das Gummistück mit einem starken Quetsch-

hahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und bringt zur Explosion, indem man die Oesen *k* mit den Poldrähten eines Induktionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schliesst. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbirt die gebildete Kohlensäure durch Schütteln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Theil der Kontraktion entspricht dem Volumen des Methans. Der so gefundene Werth, von der Gesammtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodirende Gasrest auf 100 Vol. nicht brennbaren Gases weniger als 26 Vol. brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu, und zwar in solchem Verhältnisse, dass das zu explodirende Gasmenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Vol. brennbares Gas enthält.

Diesem immerhin etwas misslichen Explosionsverfahren ist die von Ch. Winkler[1]) vorgeschlagene explosionsfreie Verbrennung des Methans mittels eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes vorzuziehen. —

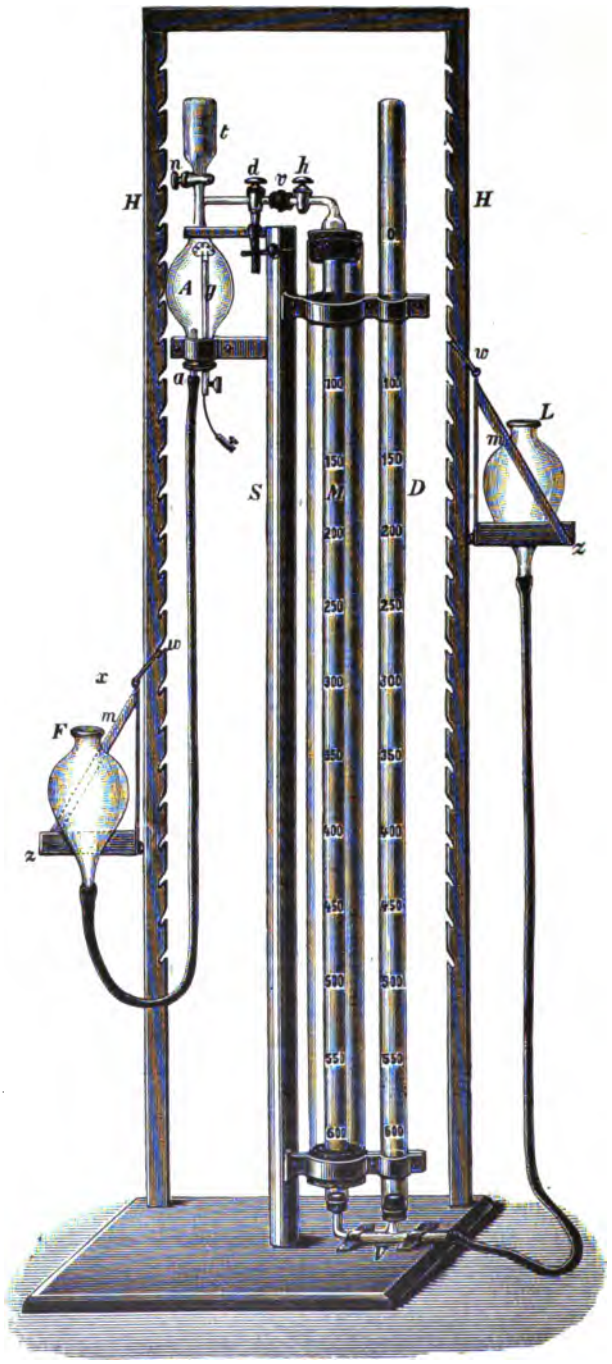
Zur Untersuchung von Generatorgas, Mischgas oder Wassergas verwendet Verf.[2]) seit Jahren den Apparat (Fig. 83)[3]). Derselbe besteht wesentlich aus dem birnenförmigen Arbeitsbehälter *A* und dem mit Standrohr *D* verbundenen Messrohr *M*. Trägt das Messrohr Millimetertheilung (wie in der Abbildung angedeutet), so muss es durch Ausmessen mit Quecksilber kalibrirt werden; bei Kubikcentimetertheilung trägt das Messrohr in gleicher Höhe dieselben Theilstriche, lediglich der bequemen Einstellung wegen. Die beiden Quecksilberflaschen *F* und *L* hängen in entsprechend ausgeschnittenen Holzstücken *z*, welche durch Blechstreifen *m* mit Gelenk bezw. Bügel *w* verbunden sind und dadurch leicht und sicher an den mit entsprechenden Einkerbungen versehenen Holzstäben *H* in beliebiger Höhe aufgehängt werden können. Das unten eingesetzte oder seitlich an *A* angeschmolzene Rohr *a* ist durch starkwandigen Kautschukschlauch mit *F* verbunden. Der Zünder *g* besteht aus einem Nickelrohr, durch welches isolirt ein

[1]) Zeitschr. analyt. Chemie 28, 286.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 591.

[3]) Böckmann bemerkt dazu in der vorigen Auflage S. 811: „Es ist sehr wohl zu beachten, dass der Fischer'sche, mit Quecksilberfüllung und beschränkten Mengen von Absorptionsflüssigkeit arbeitende Apparat, was Genauigkeit der Resultate betrifft, nicht den bisher beschriebenen, Wasser als Sperrflüssigkeit und grössere Mengen von Absorptionsmitteln anwendenden Apparaten, sondern den wissenschaftlich vollkommen exakten gasanalytischen Methoden, wie von Bunsen u. s. w. anzureihen ist, mit welcher hohen Genauigkeit eine sehr befriedigende praktische Handlichkeit des Apparates sich vereinigt."

Fig. 83.


t
n
d
v
h
H
H
A
g
a
w
L
m
S
M
D
z
x
w
m
F
z
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

Nickeldraht geführt ist. Oben sind beide Theile mit Ansätzen versehen, welche durch einen spiralförmig gewundenen Platindraht verbunden sind. Unten ist die Vorrichtung mit zwei Klemmschrauben versehen. Damit der Platindraht gleichmässig glüht, ohne abzuschmelzen, empfiehlt es sich, in den Stromkreis einen veränderlichen Widerstand einzuschalten und mit der abnehmenden Stromstärke entsprechend zu verringern; bei Verwendung von 3 Elementen[1]) kann man so sehr bequem den Draht 1—1½ Minuten, also genügend lange, rothglühend erhalten; wird der Draht hellroth glühend, so ist der Vorsicht wegen der Widerstand zu vergrössern, damit der Draht nicht abschmilzt[2]). Die Verbindung bei *v* wird durch Gummischlauch und Messingschelle bewerkstelligt[3]).

Bei Ausführung der Analyse zieht man Zünder *g* nach unten (so dass die Drahtschlinge in den unteren Theil von *A* kommt), füllt *A*, *M*, *D* durch Heben der beiden Flaschen mit Quecksilber, schliesst die Quetschhähne auf den Schläuchen und die drei Glashähne, so dass das Schlauchende des Dreiweghahnes *d* mit Wasser, (Seite 213 oder Quecksilber) gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel (S. 185) hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *d* so, dass die Verbindung mit *A* hergestellt ist, und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber. Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge des Gases in das Messrohr *M*. Ist im Behälter *A* ein Gasrest und etwaiges übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach aussen. Nun wird die Gasprobe gemessen, durch Trichter *t* 0,3—0,5 ccm Kalilauge in Behälter *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure wieder nach *M*; man lässt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer Marke unmittelbar vor *d* steigen, welche bei der Kalibrirung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so Kohlensäure bestimmt und auf Sauer-

[1]) Braunsteinkohle mit Salmiaklösung.

[2]) Diese Verbrennung mit glühendem Draht hat vor der Zündung mit überspringenden Induktionsfunken den Vorzug, das auch bei geringen Mengen brennbarer Gase völlige Verbrennung stattfindet, so dass kein Knallgas zugesetzt zu werden braucht.

[3]) Die Entfernung zwischen *v* und *d* wird etwas grösser genommen, als die Figur angiebt.

stoff (welcher aber in Heizgasen selten vorhanden ist) mit Pyrogallol[1]) geprüft, so muss Behälter *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Verbrennung ein Theil der gebildeten Kohlensäure sofort gelöst wird, so dass die Kontraktion zu gross ausfällt. Dieses geschieht durch Eingiessen von 10—20 ccm Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so dass die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfliesst. Dieses wird zwei- bis viermal wiederholt[2]).

Zur Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenwasserstoffs und Kohlenoxyds saugt man durch Hahn *n* die erforderliche Menge atmosphärische Luft in Rohr *M* ein; für 100 Th. Generatorgas genügen meist 120 Th., für Mischgas 150 Th. Luft[3]). Nach dem Messen werden Hähne *d* und *h* so gestellt, dass beim Heben der Flasche *L* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des hochgeschobenen Zünders *g* (wie Fig. 83 zeigt) aus dem Quecksilber herausragt, schliesst man den Strom, so dass die Spirale eben rothglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Die Verbrennung findet dann meist ohne, sonst aber jedenfalls mit völlig gefahrloser Verpuffung statt.

Will man Sauerstoff verwenden (was jedoch für technische Zwecke überflüssig ist), so stellt man diesen passend mit Kaliumchlorat her Man bringt etwa 2 kg Kaliumchlorat in das kurze Reagensrohr *r* (Fig. 84), setzt den Stopfen auf, verbindet *e* mit einem Glasrohr, welches in ein Gefäss mit Wasser taucht (und lediglich als Sicherheitsventil dient), *a* mit dem Schlauchansatz des Hahnes *d* (Fig. 83). Mit einer kleinen Flamme bringt man die Sauerstoffentwickelung in Gang, lässt das Gas zunächst durch *e* entweichen, dann durch *d* und *n*, schliesst *n* und senkt

---

[1]) Da Behälter *A* bereits überschüssige Kalilauge enthält, so lässt man durch Hahn *n* lediglich etwa 0,1 ccm Pyrogallussäurelösung (1 : 3) zutreten.

[2]) Sollte durch Unachtsamkeit auch etwas Kalilauge über *d* hinaus bis *h* oder gar bis *M* gelangt sein, so lässt man nach beendeter Reinigung von Rohr *A* nochmals Wasser durch Trichter *t* eintreten, hebt *F*, bis alle Luft durch Hahn *n* und *d* (durch letzteren auch etwas Wasser) entfernt ist, worauf man den Quetschhahn auf dem Schlauchansatz schliesst und durch Drehen der Hähne *d* und *h* um 90° das Wasser nach *M* übertreten lässt. Dann hebt man Flasche *L* und senkt *F*, so dass die Gasprobe, das Wasser und auch etwas Quecksilber nach *A* übertritt. Ist dieses geschehen, so lässt man nur die Gasprobe nach *M* zurücktreten, schliesst Hahn *d* nach *M* zu ab, sobald die Flüssigkeit denselben fast berührt, sofort auch *h* und lässt nun das Wasser wieder durch *d* abfliessen. Man sorgt dafür, dass das Schlauchende von *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt.

[3]) Fasst das Messrohr *M* 120 ccm, so nimmt man also für 50 ccm Generatorgas etwa 60 ccm Luft bezw. auf 50 ccm Mischgas 70 ccm Luft.

langsam Flasche *F*, so dass sich in *A* die genügende Menge reinen Sauerstoffs sammelt (der Ueberschuss entweicht durch *e*), von dem man die erforderliche Menge nach *M* überführt. Bei Verwendung von Sauerstoff findet meist Verpuffung statt, so dass Anfänger gut thun, das Gasgemenge so zu behandeln wie beim Wassergas.

Da 100 ccm Wassergas 70—73 ccm Sauerstoff, somit etwa 360 ccm atmosphärische Luft erfordern, so sind auf 25 ccm Wassergas etwa 75 ccm Luft erforderlich. Will man (zur Erreichung grösserer Genauigkeit) 40 ccm Wassergas verwenden, so nimmt man etwa 35 ccm Luft und 25 ccm Sauerstoff; man lässt so viel von dem Gemisch nach *A*, dass die Spirale des hochgeschobenen Zünders *g* (s. Fig. 83) ausser Quecksilber ist, schliesst Hahn *d*, senkt Flasche *F* (um die Verpuffung zu mässigen), bringt Zünder *g* zum schwachen Glühen, unterbricht den Strom, lässt wieder etwa 30 ccm des Gasgemisches nach *A*, zündet bei geschlossenem Hahn *d* nochmals und behandelt dann den Rest ebenso. Dieses vorsichtige Verfahren ist besonders Anfängern zu empfehlen; nach einiger Uebung kann man so verfahren, wie beim Generatorgas, nur muss Hahn *h* möglichst enggestellt werden, um ein Ueberschlagen der Verpuffung nach *M* zu verhindern. Eine Explosion ist dann ausgeschlossen.

Fig. 84.

Um eine sichere Verbrennung zu erreichen, lässt man das Gasgemisch nach *M* zurücktreten und führt es über die glühende Platinspirale wieder nach *B*, dann zur Messung nach *M*. Man findet so die durch die Verbrennung bewirkte Kontraktion des Gasgemenges. Dann bestimmt man in der S. 209 besprochenen Weise die gebildete Kohlensäure und den überschüssigen Sauerstoff und hat dann alle zur Berechnung von CO_2, CO, CH_4, H, O und N erforderlichen Zahlen.

Um wissenschaftlich genaue Zahlen zu bekommen, sind *M* und *D* in Millimeter getheilt, und bei jeder Ablesung wird durch ein in den Wassermantel von *M* eingesetztes Thermometer die Temperatur, ferner Barometerstand und der Quecksilberstand in *M* und *D* (durch Loupe) abgelesen. Die Berechnung[1]) der erhaltenen Resultate geschieht dann auf 0° und 1000 mm Barometerstand nach

$$V = \frac{v\,(B - b - e)}{1000\,[1 + (0{,}00366\,t)]},$$

wobei *v* das abgelesene Volumen des Gases, *B* der Barometerstand (red. auf 0[1]), *b* der Quecksilberstand in *M*—*D* und *e* die Spannung des

[1]) Ausführlich in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 88.

Wasserdampfes bei t^0 bedeutet. Stellt man vor jeder Ablesung (mit Loupe) das Quecksilber in *D* und *M* genau gleich hoch, so ist die Berechnung auf 1000 mm und die Berücksichtigung des Barometerstandes überflüssig, so dass nur die etwaige Temperaturänderung des Wassers im Rohr *M* zu berücksichtigen ist. Bei einiger Vorsicht kann man aber auch diese vermeiden, so dass dann alle diese Korrektionen wegfallen.

Nun geben nach der Gleichung $CO + O = CO_2$ 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Kontraktion von $^1/_2$, nach $CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O$ 2 Vol. Methan mit 4 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Kontraktion von 2, und nach $H_2 + O = H_2O$ giebt Wasserstoff eine Kontraktion von $^3/_2$. Die drei Gase geben sonach eine Kontraktion von $^1/_2$ c, 2 m und $^3/_2$ w; die Gesammtkontraktion n ist gleich der Summe der einzelnen Verdichtungen, oder

$$n = {}^1/_2\,c + 2\,m + {}^3/_2\,w.$$

Ferner ist die Menge der gebildeten Kohlensäure $k = c + m$ und das Gesammtvolumen $V = c + m + w$, folglich die Menge von:

Wasserstoff $w = V - k$
Kohlenoxyd $c = {}^1/_2\,k + V - {}^3/_2\,n$
Methan $m = {}^3/_2\,k - V + {}^3/_2\,n$.

Ein Beispiel von Generatorgas möge diese Berechnung (abger. Zahlen) erläutern:

Angewendet . . . 60 ccm
Nach Abs. d. CO_2 . 56,1, somit 3,9 ccm CO_2
- Einl. v. Luft . 116,1, - 60 ccm Luft, darin 47,4 ccm N
- Verbrennung . 101,2, - n = 14,9
- Abs. d. CO_2 . 87,6, - k = 13,6
- Absorption d. Sauerstoffs 85,7

Davon atm. Stickst. 47,4, folglich 38,3 ccm N u. $V = (56{,}1 - 38{,}3) = 17{,}8$.

Somit

17,8 — 13,6 = 4,2 ccm Wasserstoff
4,5 + 17,8 — 10 = 12,3 - Kohlenoxyd
9,1 — 17,8 + 10 = 1,3 - Methan.

Zusammen:

Kohlensäure . . .	3,9	oder 6,5	Proc.
Kohlenoxyd . . .	12,3	- 20,5	-
Methan	1,3	- 2,2	-
Wasserstoff . . .	4,2	- 7,0	-
Stickstoff	38,3	- 63,8	-
	60,0	oder 100,0	Proc.

Kommt bei der Untersuchung die Gasprobe mit Wasser in Berührung, so sind die Absorptionskoefficienten der Gase in Wasser nach R. Bunsen (Propylen nach v. Than) bei 15° zu beachten:

	Wasser		Wasser
Propylen	0,237	Kohlenoxyd . . .	0,024
Aethylen	0,162	Wasserstoff . . .	0,019
Methan	0,039	Sauerstoff	0,030
Kohlensäure . . .	1,002	Stickstoff	0,015

Demnach löst Wasser besonders Kohlensäure, ferner Propylen und Aethylen, sodann Sauerstoff und Methan. Es empfiehlt sich daher, für wissenschaftlich genaue Analysen das Wasser, welches mit der Gasprobe in Berührung kommt, vorher mit einem gleichen oder ähnlichen Gase zu schütteln. Geschieht dieses und kommt es nicht auf grössere Genauigkeit als $^1/_5$ Proc. an, so kann man die Rohre *M*, *D* und *L* auch statt mit Quecksilber mit solchem Wasser füllen; Rohr *D* kann dann auch fortbleiben. Die ganze Handhabung des Apparates (S. 208) wird dadurch noch einfacher, als sie ohnehin schon ist.

Den Brennwerth der Heizgase kann man berechnen aus dem Brennwerth seiner analytisch gefundenen Bestandtheile und dem Brennwerthe derselben[1]), z. B. ein Generatorgas:

	Zusammensetzung	Brennwerth
Kohlensäure	6 Proc.	0
Kohlenoxyd	20 -	612 w
Methan	2 -	172 -
Wasserstoff	8 -	209 -
Stickstoff	64 -	0
		993 w

Somit hat 1 cbm einen Brennwerth von 993 w.

Ist nicht aus anderen Gründen eine Analyse wünschenswerth, so ist es einfacher, den Brennwerth direkt zu bestimmen.

Das Gaskalorimeter von H. Junkers (D. R. P. No. 71731) besteht im Wesentlichen aus einem stehenden Röhrenkessel. Die von einem grossen Bunsenbrenner in dem weiten Rohre *a* (Fig. 85)gelieferten Verbrennungsprodukte entweichen nach unten durch die Heizrohre *b* in den ringförmigen Sammelraum *c* und durch den Stutzen *d* nach aussen. Das von der Wasserleitung dem Rohre *e* zugeführte Kühlwasser durchströmt ein Sieb *f* und sinkt durch das senkrechte Rohr *g* in das Kalorimeter. Durch genügende Wasserzuführung bildet sich in dem Gefäss *h* ein Ueberfall mit konstantem Wasserspiegel. Hahn *i* dient zur Regelung der

[1]) Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker 3. Aufl. S. 4.

Wassermenge und Thermometer *k* zur Bestimmung der Temperatur des zufliessenden Wassers, ehe dasselbe durch den ringförmigen Kanal *l* und eine grosse Anzahl kleiner Löcher in den untersten Theil des Kalorimeters gelangt. Das erwärmte Wasser fliesst oben durch Ueberfall *z* ab, nachdem es durch kreuzförmig gestellte Durchflussschlitze *m* gemischt und seine Temperatur durch das dort befindliche Thermometer bestimmt worden ist.

Fig. 85.

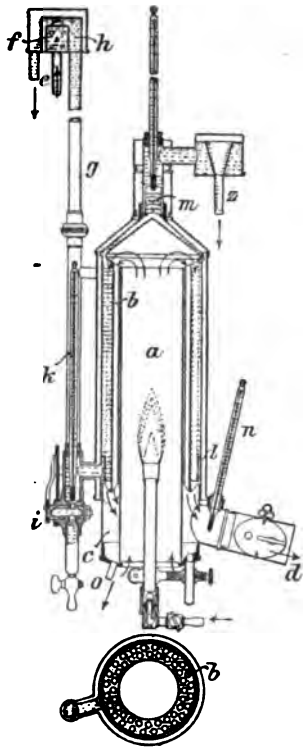
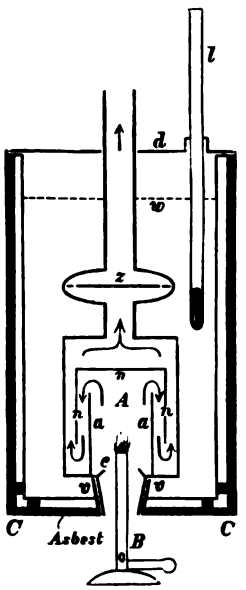


Fig. 86.



Nach der dem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung werden stündlich 100—300 l Leuchtgas oder 400—1000 l Mischgas verbrannt. Die Temperaturdifferenz des Wassers soll gewöhnlich 10—20° betragen. Der Heizwerth des Gases ist Wasser × Temperaturdifferenz : Gasmenge. Für je 1 g des bei *o* abfliessenden Kondenswassers werden 60 w in Rechnung gesetzt. Weitere Korrektionen werden in der Gebrauchsanweisung nicht vorgesehen.

Der Temperaturunterschied zwischen zu- und abfliessendem Wasser beträgt 10—20°. Bei der grossen Oberfläche des Kalorimeters ist der

Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht unbedeutend, in den meisten Fällen mit Wärmeverlust verbunden, welcher durch Vorversuch festzustellen ist. Bei grosser Flamme ist die Verbrennung, besonders bei Schrägstellung der Klappe in *d*, nicht immer vollständig. Es empfiehlt sich daher, vor Verwendung eines Apparates zunächst durch einen Vorversuch festzustellen, ob die bei *d* entweichenden Gase noch einige Procent Sauerstoff enthalten. Bei Nichtberücksichtigung dieser Fehlerquellen fällt der gefundene Brennwerth leicht etwa 5 Proc. und mehr zu niedrig aus. Uebrigens ist der Abfluss des Kondensationswassers bei *o* auch nicht ganz gleichmässig.

Der etwa 1 m hohe, ziemlich theuere (300 M.) Apparat ist besonders für fortlaufende Betriebsanalysen zu verwenden.

Besonders für Einzelanalysen ist der Apparat des Verf.[1]) bequemer und genauer; da zu einer Bestimmung nur wenig Gas erforderlich ist, so können auch ausserhalb genommene Proben (S. 186) damit untersucht werden.

Der aus starkem Messingblech hergestellte, etwa 30 cm hohe äussere Behälter *C* (Fig. 86) ist innen mit einer Lage Asbestpappe bekleidet, darin ist das Wassergefäss aus dünnerem Blech eingesetzt und unten durch Asbestringe festgelegt, oben am Rande und unten am Einsatze *v* aber verlöthet, damit in den Zwischenraum keine Feuchtigkeit eindringen kann. Das Kalorimetergefäss *A* ist bei *e* etwas aufgebogen, um die Luft gleichmässig zum Brenner *B* zu führen. Durch den ringförmigen Einsatz *a* und die Glocke *n* (beide aus Nickel oder dünnem Platinblech) werden die Gase in der Pfeilrichtung erst nach unten, dann nach oben geführt, um zu verhüten, dass sie vor der vollständigen Verbrennung eine kalte, wasserberührte Fläche treffen. In das Abzugsrohr ist noch ein linsenförmiger Hohlkörper eingeschaltet, mit eingelegter Platte *z*, welche am Rande mit Ausschnitten versehen ist, um die entweichenden Gase möglichst mit den Kühlflächen in Berührung zu bringen. Deckel *d* trägt, wie das Kalorimeter S. 231, ein Thermometer *t* und einen Rührer. Brenner *B* wird durch eine (in der Figur nicht angegebene) Führung an einem drehbaren Arm gehalten, welcher unter dem Boden des Gefässes *C* befestigt ist. Ist der Arm herausgedreht, so kann das aus der Brennermündung entweichende Gas entzündet und auf die durch einen Vorversuch festgestellte Grösse (die entweichenden Verbrennungsgase müssen mindestens 5 Proc. Sauerstoff enthalten) eingestellt werden. Soll der Versuch beginnen, so schiebt man den Brenner rasch unter die Oeffnung und sofort in die richtige Höhe, wie die Figur 86 zeigt. Da Anschlagstifte die richtige Stellung sichern, so kann man diese Bewegung sehr rasch ausführen, ohne hinsehen zu müssen. Die

[1]) Fischer's Jahresbericht 1897, 79.

Gasprobe wird mit einer Gasuhr oder einem kleinen Glockengasometer gemessen.

Bei Ausführung eines Versuchs wird das Kalorimetergefäss *A* in den Ansatz *v* eingesetzt, wie die Figur zeigt, das Wassergefäss etwa bis *w* mit einer bekannten Wassermenge gefüllt, Deckel *d* aufgelegt, Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, sobald dasselbe konstante Temperatur zeigt. Dann wird die Flamme angezündet und, wenn noch erforderlich, auf die richtige Grösse eingestellt. Sobald der Zeiger der Gasuhr oder das kleine Gasometer die gewünschte Stellung hat, wird der Brenner in angegebener Weise augenblicklich in das Kalorimeter geschoben und der Rührer bewegt. Sobald die gewünschte Gasmenge verbrannt ist, wird die Gaszufuhr unterbrochen und der Rührer noch 1—2 Minuten lang auf und ab bewegt, bis das Thermometer den höchsten Stand erreicht. Nun wird abgelesen; Wasserwerth des Kalorimeters mal Temperaturzunahme giebt den Brennwerth. Der Versuch dauert wenige Minuten.

Der grösste Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers wird im Kalorimeter verflüssigt. Um dieses zu bestimmen, wird Deckel *d* abgehoben, das Kühlwasser ausgegossen, Kalorimeter *A* herausgehoben, aussen abgetrocknet, gewogen, durch Erwärmen auch innen getrocknet, gewogen und nach S. 233 berechnet. Handelt es sich nur um Vergleichszahlen für die Betriebsaufsicht, so ist diese Wasserbestimmung nicht erforderlich, wenn das Kühlwasser immer gleiche Temperatur hat.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich durch folgende Erwägung. Ergeben die während eines Versuches gemachten Gasanalysen im Durchschnitt k Proc. Kohlensäure, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff, so ist das Verhältniss der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen, wenn die Verbrennungsluft x Proc. Sauerstoff und z Proc. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x - (zo : n)} \quad \text{oder} \quad \frac{n}{n - (zo : x)} \quad \text{bezw.} \quad \frac{21}{21 - (79\,o : n)}$$

bei 21 Proc. Sauerstoff; 1 Kilogr. der Kohle mit c Proc. Kohlenstoff[1]) giebt = 1,854 c : 100 = K cbm Kohlensäure (von 0° und 760 mm), Ko : k = O cbm Sauerstoff und Kn : k = N cbm Stickstoff. Die Menge W des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus dem Wassergehalt der Kohle (0,01 w), dem durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten (0,09 h) und dem in der Verbrennungsluft ent-

[1]) Nach Abzug des etwaigen Gehaltes der Asche und Schlacken an unverbranntem Kohlenstoff.

haltenen (v L f)[1]). Die Gesammtmenge der Verbrennungsgase von 1 kg Kohle ist somit:

$$K + \frac{K(o+n)}{k} + \frac{2s}{286{,}4} + \frac{W}{0{,}805} \text{ cbm v. } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm}$$

$$\text{oder } \frac{2{,}667\,c}{100} + 1{,}43\,O + 1{,}257\,N + \frac{2s}{100} + W \text{ Kilogr.}$$

Enthalten die Rauchgase Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, so ist zu berücksichtigen, dass nach den Formeln $C + O_2 = CO_2$, $C + O = CO$ und $C + 2H_2 = CH_4$ je ein cbm dieser Gase 0,5395 Kilogr. Kohlenstoff enthält. Ergab nun die Analyse k Proc. Kohlensäure, d Proc. Kohlenoxyd, m Proc. Methan (CH_4), h Proc. Wasserstoff, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff, sowie in 1 cbm r Kilogr. Kohlenstoff als Russ, so enthält 1 cbm dieser Gase.

$$\frac{(k+d+m)\,0{,}5395}{100} + r \text{ Kilogr. Kohlenstoff,}$$

und 1 Kilogr. Kohle giebt

$$\frac{cC:100}{\frac{k+d+m}{100}\,.\,0{,}5395 + r} = G \text{ cbm trockene Gase,}$$

darin

$$\frac{Gk}{100} = K \text{ cbm Kohlensäure, } \frac{Kd}{k} \text{ oder } \frac{Gd}{100} \text{ Kohlenoxyd,}$$

$$\frac{Gm}{100} \text{ Methan, } \frac{Gh}{100} \text{ Wasserstoff, } \frac{Go}{100} \text{ Sauerstoff und } \frac{Gn}{100} \text{ Stickstoff.}$$

Die Menge des Russes ist meist so gering, dass sie vernachlässigt werden kann[2]).

Schwefligsäure (bezw. Schwefelsäure) und Wasserdampf werden wie vorhin berechnet. Das Gewicht dieser Gase findet sich leicht mit Hülfe folgender Tabelle:

---

[1]) Statt v L wird man oft hinreichend genau K + O + N nehmen, welcher Ausdruck wegen des beim Verbrennen des Wasserstoffes verschwundenen Sauerstoffes etwas kleiner ist als L.

[2]) Zur etwaigen Bestimmung des Russes saugt man die Rauchgase durch ein mit einer etwa 10 cm Asbestschicht versehenes Verbrennungsrohr an, trocknet, verbrennt den abgesetzten Russ im Sauerstoffstrom und berechnet die Menge desselben aus der gebildeten Kohlensäure.

	Spec. Wärme	Gewicht von 1 cbm kg	Spec. Wärme von 1 cbm
Kohlensäure (CO_2) von 10 bis 150°	0,2091	1,9781	0,414
250	0,2220	—	0,439
300	0,2281	—	0,451
1000	0,2891	—	0,572
1500	0,318	—	0,629
Kohlenoxyd (CO)	0,2450	1,2593	0,308
Sauerstoff	0,2175	1,4303	0,311
Stickstoff	0,2438	1,2566	0,306
Wasserstoff	3,4090	0,0896	0,305
Wasserdampf	0,4805	0,8048	0,387
Methan (CH_4)	0,5929	0,716	0,424
Schwefligsäure (SO_2)	0,1553	2,864	0,445

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergiebt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spec. Wärme und dem Temperaturüberschuss der Gase über die Verbrennungsluft.

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergiebt sich aus dem Brennwerth der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandtheile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ) der Rauchgase.

Ein Beispiel möge diese Berechnungen erläutern. Die verwendete Kohle habe die Seite 229 angegebene Zusammensetzung. Die Untersuchung der Rauchgase ergebe zunächst im Durchschnitt 320° und

Kohlensäure	15 Proc.
Sauerstoff	5 -
Stickstoff	80 -

Die in die Feuerung tretende Luft habe 20° und sei mit Wasserdampf gesättigt, so dass $f = 0{,}017\ k$; die Asche enthalte zu vernachlässigende Mengen unverbrannter Kohle. Dann ergab 1 kg Kohle $1{,}854 \times 0{,}8 = 1{,}483$ cbm Kohlensäure, 0,494 cbm Sauerstoff und 7,909 cbm Stickstoff, zusammen 9,886 cbm trockener Gase; dieselbe Zahl wird nach der Formel c: ($k = 0{,}5395$) oder 80: ($15 \times 0{,}5395$) erhalten. Das Verhältniss der gebrauchten zur theoretisch erforderlichen Luftmenge ist $v = 1{,}31$. Die Menge des Wasserdampfes ist $= 0{,}03 + 0{,}37 + (7{,}97 \times 1{,}31 \times 0{,}017) = 0{,}567\ k = 0{,}705$ cbm. Der Wärmeverlust beträgt somit für 1 kg Kohle:

	cbm	(320—20) × Spec. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure . . .	1,483	139	206 w
Sauerstoff	0,494	93	46 -
Stickstoff	7,909	92	727 -
Schwefligsäure . .	0,014	133	2 -
Wasserdampf[1]) . .	0,705	116	82 -
	10,605		1063 w

[1]) Wenn der Brennwerth der Kohlen auf Wasserdampf von 20° berechnet ist, Seite 233.

somit etwa 14 Proc. des Gesammtbrennwerthes. Der Verlust durch die Schwefligsäure der Rauchgase ist so klein, dass er um so eher vernachlässigt werden kann, als diese gewöhnlich mit der Kohlensäure zusammen bestimmt wird.

Hatte man den Brennwerth der Kohle auf flüssiges Wasser von 0° berechnet, so ergiebt die Verlustberechnung für Wasser:

Latente Wärme $= (0{,}03 + 0{,}36) \times 637$	= 248	w
Spec. Wärme des Dampfes $= 0{,}39 \times 220 \times 0{,}4805$	= 41	-
Desgl. der Luftfeuchtigkeit $= (7{,}97 \times 1{,}31 \times 0{,}017) \times (300 \times 0{,}4805)$	= 25	-
	314	w

1 kg einer Kohle mit 80 Proc. Kohlenstoff giebt, abgerundet, bei nachfolgender Zusammensetzung der Verbrennungsgase die daneben bemerkten Mengen derselben und bei 20° Lufttemperatur (gesättigt) 120 bezw. 320° der Rauchgase (so dass $t - t_1 = 100$ bezw. 300) die angegebenen Wärmeverluste:

Proc. Zusammensetzung		cbm	$t - t_1$		
Kohlensäure	Sauerstoff	Verbrennungsgase =	100	300	
5	15	30,8	970	2930	w
10	10	15,8	500	1530	-
15	5	10,6	340	1060	-

Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ergebe die Untersuchung der Rauchgase einer schlechten Feuerung durchschnittlich in 1 cbm 0,0011 kg Kohlenstoff als Russ und

Kohlensäure	15	
Kohlenoxyd	4	20 Proc.
Kohlenwasserstoff	1	
Wasserstoff	1	
Sauerstoff	2	
Stickstoff	77	

Für je 100 kg Kohlen seien 2,5 kg Herdrückstände mit 20 Proc. unverbranntem Kohlenstoff erhalten, so dass von 1 kg Kohle statt 0,80 nur 0,795 kg Kohlenstoff in die Rauchgase übergegangen sind und 1 kg Kohle $= 0{,}795 : (0{,}2 \times 0{,}5395 + 0{,}0011) = 7{,}294$ cbm trockene Rauchgase gegeben hat und darin 1,094 cbm Kohlensäure, 0,292 cbm Kohlenoxyd, 0,073 cbm Methan, 0,073 cbm Wasserstoff, 0,146 cbm Sauerstoff, 5,616 cbm Stickstoff und 0,008 kg Russ. 1 cbm Methan enthält 2 cbm Wasserstoff; es entweichen somit 0,02 kg, also die Hälfte des Wasserstoffes unverbrannt, so dass die Rauchgase nur 0,37 kg oder 0,46 cbm Wasserdampf enthalten und sich durch die höhere Temperatur der Gase ein Wärmeverlust ergiebt von

	cbm	$(330-20) \times$ Spec. W.	Wärmeverlust	
Kohlensäure . .	1,094	139	152	w
Kohlenoxyd . .	0,292	93	27	-
Methan	0,073	127	9	-
Wasserstoff . .	0,073	92	7	-
Sauerstoff . . .	0,146	93	14	-
Stickstoff . . .	5,616	92	517	-
Wasser	0,46	116	53	-
			799	w

Der Wärmeverlust durch unvollkommene Verbrennung ergiebt sich für 1 kg Kohle zu:

	cbm	kg	Brennwerth
Kohlenoxyd	0,292	0,368	893 w
Methan	0,073	0,052	620 -
Wasserstoff	0,703	0,0065	187 -
Russ	—	0,008	65 -
Kohlenstoff	—	0,005	40 -
			1805 w

Für praktische Zwecke kann die abgekürzte Formel von G. Lunge[1]) empfohlen werden. Darnach ist der Wärmeverlust in Rauchgasen für je 1 kg Kohlenstoff ausgedrückt in Wärmeeinheiten:

$$W.V. = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \times \frac{100 - n}{n}\,c'$$

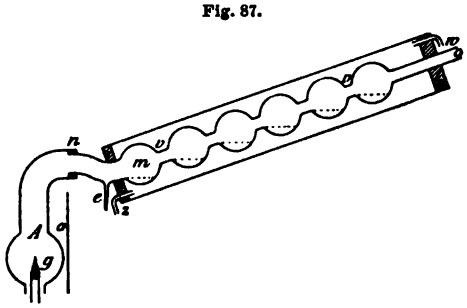
wenn t' = die Temperatur der Rauchgase, t = die der Luft, c = spec. Wärme von 1 cbm Kohlensäure, c' = spec. Wärme von 1 cbm Stickstoff und n = Vol.-Proc. Kohlensäure. Da der Brennwerth von 1 kg Kohlenstoff = 8137 w, so giebt der Bruch

$$\frac{100\ W.V.}{8137}$$

die Procente des Wärmeverlustes durch die Rauchgase an.

Bei Heizgasen, welche in offenen Flammen brennen, ist zuweilen eine Bestimmung des Gesammtschwefels erforderlich. Fig. 87 zeigt den Apparat des Verf. in $^1/_{10}$ nat. Gr. Das durch eine Experimentirgasuhr gemessene Gas verbrennt bei *g* aus einem kleinen Bunsenbrenner in der Erweiterung des Vorstosses *A*. Derselbe ist bei *n* durch einen Asbestring mit dem Kühler verbunden, um ein bequemes Auswechseln bei etwaigem Bruch zu ermöglichen, oder damit verschmolzen. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *m* des Rohres *v*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und fliesst durch das angeschmolzene enge Röhrchen *e*

Fig. 87.



[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 241.

in eine Flasche, welche durch eine Asbestplatte *a* vor der strahlenden Wärme der Flamme geschützt wird. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *z* ein und fliesst aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Ist keine Wasserleitung vorhanden, so genügt es, etwa $^1/_4$stündlich kaltes Wasser nachzugiessen. Der Gasstrom wird so geregelt (etwa 25—30 l stündlich), dass eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4—6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter oder dgl. getragen. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 l Gas etwa 50 ccm einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direkt oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$-Normalalkali bestimmt werden.

Brennstoffuntersuchung.

Von

Professor Dr. **Ferdinand Fischer** in Göttingen.

Als Brennstoffe im engeren Sinne bezeichnet man im gewöhnlichen Leben: Holz, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, und deren Entgasungsrückstände: Holzkohle, Grude, Koks.

Untersuchungen von Holz als Brennstoff werden selten ausgeführt oder beschränken sich nur auf Wasserbestimmung; weitere Untersuchungen haben für die Feuerungstechnik keine Bedeutung, da die Zusammensetzung des Holzes wenig schwankt[1]). Dagegen zeigt Torf ganz bedeutende Unterschiede nicht allein im Wassergehalt, sondern auch im Aschengehalt, sowie in der chemischen Zusammensetzung der eigentlichen Torfsubstanz[2]), somit auch im Brennwerth. Da aber Torf in verhältnissmässig wenigen Industriebetrieben als Brennstoff verwendet wird, so kommen Untersuchungen desselben nicht oft vor, werden dann aber wesentlich so ausgeführt, wie bei den Kohlen angegeben ist.

Bei Untersuchung der Kohlen ist zunächst die zweckentsprechende Probenahme erforderlich, da eine falsche Probe von vornherein die ganze Analyse werthlos macht.

Bei der Probenahme ist zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der Kohlen einiger Gruben bedeutend schwankt, anderer aber nur wenig. So fand Verf. in einem etwa 5 kg schweren Stück Deisterkohle an verschiedenen Stellen 4—31 Proc. Asche. Dagegen in 24 Proben der Zeche „Unser Fritz“ nur 1,1—7,8 Proc. Asche[3]). Bedeutende Schwankungen in der Zusammensetzung sächsischer Steinkohlen fand Stein[4]). Es ist ferner zu beachten, dass bei Förderkohlen der Grus oft einen

[1]) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 424 und 545.

[2]) Daselbst S. 438 und 546.

[3]) Fischer's Jahresber. 1894, 7.

[4]) Stein: Untersuchung der Steinkohlen Sachsens 1857; Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 503.

anderen Aschengehalt hat als die Stücke, so dass bei der Probenahme von beiden entsprechende Mengen genommen werden müssen.

Handelt es sich z. B. bei einem Heizversuche darum, von der innerhalb 10—12 Stunden verwendeten Kohle eine Durchschnittsprobe zu erhalten, so wird von jeder (bezw. jeder zweiten) Ladung (Karre u. dgl.) der zugeführten Kohle eine Schaufel voll in eine mit einem Deckel versehene Kiste geworfen; die Kohlen werden dann zerschlagen, gemischt, auf einer ebenen Fläche quadratisch ausgebreitet und durch beide Diagonalen in 4 Theile getheilt. Zwei einander gegenüber liegende Theile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert und gemischt, und wird in dieser Weise fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 2 kg übrigbleibt, welche in eine gut zuschliessende Flasche gefüllt werden. Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich, auch von der zurückgelegten Hälfte in gleicher Weise eine Durchschnittsprobe zu nehmen und diese getrennt zu untersuchen.

Da während dieser Probenahme bereits ein Wasserverlust zu befürchten ist, so werden von Zeit zu Zeit kleinere Durchschnittsproben von etwa 50 g in gewogene Probegläschen mit Glasstopfen gefüllt, um zur Wasserbestimmung zu dienen.

Will man eine Durchschnittsprobe von der in einer Woche verbrannten bezw. gelieferten Kohle haben, so werden die von jeder Wagenladung oder der täglich verwendeten Kohle entsprechenden kleineren Proben in einem Glase mit Glasstopfen gesammelt, schliesslich gemischt.

Bezüglich der Untersuchung der ins Laboratorium gelieferten Proben ist zu bemerken, dass dieselben zunächst gröblich gepulvert, dann gut gemischt werden. Hiervon werden etwa 200 g völlig feingepulvert, wobei keinesfalls der schwerer zu zerkleinernde Rest beseitigt werden darf.

Die Wasserbestimmung darf nicht in offenen Schalen geschehen, da viele Brennstoffe beim Erwärmen an der Luft sich langsam oxydiren[1]). Für technische Zwecke erwärmt man daher 5—10 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit Deckel 2 Stunden lang auf 105—110° im Luftbade, lässt im Exsikkator erkalten und wiegt. In den erwähnten 50 g-Proben wird das Wasser durch Wägen der gefüllten Stöpselgläser vor und nach dem Trocknen bestimmt.

Aschenbestimmungen kommen besonders bei Steinkohlen und Koks am häufigsten vor. Man erhitzt je nach dem zu erwartenden Aschengehalt 2—5 g der feingepulverten Probe[2]) in einer Platinschale

[1]) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 108.

[2]) Der Angabe Böckmann's, man soll zur Aschenbestimmung, selbst zur Elementaranalyse, nur grobgepulverte Proben verwenden, kann ich nicht zustimmen. F.

erst gelinde, allmählich stärker, um rasche Gasentwicklung und Verstäuben von Aschentheilen zu verhüten, schliesslich auf mässige Rothglut, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht, bis völlige Veraschung erfolgt ist. Besonders bei backender Steinkohle ist langsames Erhitzen über anfangs kleiner Flamme (zweckmässig nach etwa zweistündiger Erhitzung auf 120—150° in unbedeckter Schale im Trockenschrank) besonders zu beachten, um das Sintern der Kohle zu verhüten.

Will man die Veraschung im Tiegel ausführen, so ist die Vorrichtung von G. Lunge sehr zu empfehlen. In eine Asbestscheibe wird ein rundes Loch geschnitten und der Tiegel so eingesetzt, wie Fig. 88 zeigt; die Flamme trifft dann nur den unteren Theil des Tiegels, während die atmosphärische Luft ungehindert zu dem Tiegelinhalt gelangen kann.

Sind häufiger Aschenbestimmungen auszuführen, so verwendet man passend flache viereckige Platinschalen (Fig. 89) und nur 1—2 g der

Fig. 88.

Fig. 89.

Probe, welche in einem Muffelofen (Fig. 90) bei steigender Temperatur erhitzt werden. Man kann so etwa 6 Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Manche Koksproben und der Rostdurchfall von Feuerungen veraschen schwierig, wenn sie nicht sehr feingepulvert sind und während des Veraschens öfter umgerührt werden. Starkes Glühen ist zu vermeiden, um Verluste an Alkali zu verhüten.

Ist die Asche gewogen, so kann man sie weiter prüfen: alkalisch reagirende bezw. mit Salzsäure aufbrausende Asche greift feuerfeste quarzitische (saure) Steine an; ferner auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schmelzbarkeit u. dgl.

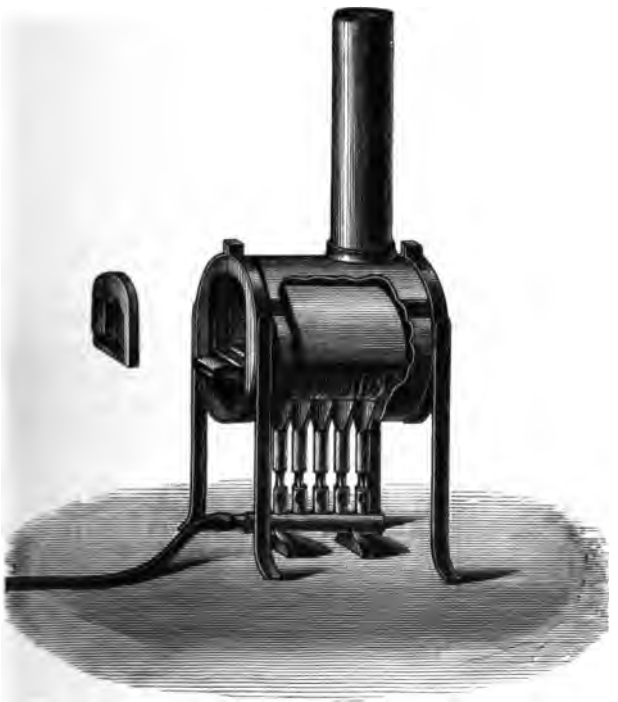
Koksprobe. Man erhitzt 1—1,5 g der Probe in einem Platintiegel mit Deckel auf einem Platindrahtdreieck über einem Bunsen'schen Brenner mit kräftiger Flamme, so dass sie den Tiegel völlig umhüllt, (Entfernung zwischen Tiegelboden und Brennermündung etwa 3 cm), bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt[1]).

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus feingesiebtem Kohlenpulver hergestellten Kokskuchens zeigt sich:

[1]) Vgl. Fischer: Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 111.

rauh, feinsandig	schwarz	überall oder doch bis nahe zum Rande locker . . .	1. Sandkohle
		fest gesintert, nur in der Mitte locker	2. Gesinterte Sandkohle
		überall fest gesintert . . .	3. Sinterkohle
	grau und fest, knospenartig aufbrechend		4. Backende Sinterkohle
glatt, metallglänzend und fest			5. Backkohle.

Fig. 90.



Schondorff[1]) giebt folgende Charakteristik:

	Koksausbeute	Beschaffenheit des Koks
1. Trockene Kohle mit langer Flamme	50—60 %	Pulverförmig oder gefrittet
2. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle) . .	60—68 %	Geschmolzen, stark zerklüftet
3. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle)	68—74 %	Geschmolzen, mittelmässig kompakt
4. Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle) . .	74—82 %	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
5. Magere anthracitische Kohle	82—90 %	Gefrittet oder Pulver.

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenv. 1875, 149.

Bei Backkohle ist die Grösse der Volumzunahme zu berücksichtigen. Backkohle eignet sich nicht für sog. Schüttfeuerungen, meist aber für Kokereien; gasreiche Kohlen geben lange, leicht russende Flammen.

Gruner[1]) empfiehlt die sogenannte Immediatanalyse, nach welcher die Koksausbeute, aschenfrei gerechnet, der Wassergehalt und aus der Differenz die Menge der flüchtigen Stoffe beim Verkoken bestimmt werden. Er glaubt, dass die Steinkohlen, welche den wenigsten Koks geben, auch die geringste Wärme beim Verbrennen entwickeln, was allerdings nicht zutreffend ist. Immerhin giebt dieses Verfahren Anhaltspunkte zur annähernden Beurtheilung einer Kohle. Amerikanische und englische Hüttenleute und Chemiker verwenden dieses Verfahren noch heute fast ausschliesslich.

Schwefel. Schwefel findet sich in der Kohle als Schwefelkies (selten an andere Metalle gebunden), in organischer Verbindung und als Sulfate. Die Art und Menge dieser Verbindungen zu bestimmen, hat keine technische Bedeutung; wichtig ist nur, wie viel Schwefel für die beabsichtigte Verwendung der Kohle schädlich ist.

Bei der Entgasung der Kohle (Gasanstalten, Kokereien) werden die Sulfate zu Sulfiden reducirt, Pyrit giebt einfache Schwefeleisen, selbst vorhandenes Eisenoxyd kann mit organisch gebundenem Schwefel Sulfid bilden. Wie viel Schwefel auf diese Weise in das Leuchtgas geht oder im Koks zurückbleibt, kann nur durch direkten Versuch (u. U. Untersuchung der Koksprobe) festgestellt werden.

Für Feuerungen kommt nur der „flüchtige Schwefel“ in Frage, d. h. derjenige, welcher mit den Verbrennungsgasen als Schwefligsäure (zum Theil als Schwefelsäure) entweicht. Der in der Asche zurückbleibende hat hierfür gar keine Bedeutung, also auch nicht der Gesammtschwefel. Dagegen ist für alle Schmelzungen, bei welchen die betreffenden Stoffe mit dem Brennstoffe selbst in unmittelbare Berührung kommen (Sodaschmelzen, Hochöfen, Kupolöfen u. dgl.) der Gesammtschwefel ausschlaggebend.

Die Bestimmung des Gesammtschwefels geschieht meist nach dem Verfahren von Eschka[2]). Etwa 1 g der feingepulverten Probe wird mit 2 g eines innigen Gemisches von 2 Th. gutgebrannter reiner Magnesia und 1 Th. wasserfreiem reinem Natriumkarbonat im Platintiegel mittels eines dicken Platindrahtes gemengt. Man giebt dem Tiegel hierauf die in Fig. 88, S. 224, bezeichnete schiefe Lage mittels der auf dem Eisenstück ruhenden durchlochten Asbestplatte und erhitzt ihn ohne Deckel so, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Unter öfterem Um-

[1]) Dingler's pol. Journ. 219, 178.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1878, 497.

rühren wird das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Die Beendigung der Verbrennung giebt sich durch den Uebergang der grauen Farbe in ein bleibendes Hellgelblich, Hellröthlich oder Hellbräunlich zu erkennen. Nun bringt man den erkalteten Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, bedeckt letzteren mit Wasser, kocht die Schmelze allmählich unter wiederholtem neuen Zusatz von Wasser aus, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, erwärmt zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht, fällt mit Chlorbaryum und berechnet aus dem Niederschlage in bekannter Weise den Schwefel.

Nach dem Vorschlage von Rothe[1]) kann man die Schmelze auch in Porzellantiegeln im Muffelofen ausführen. Das Verfahren lässt sich ferner dadurch abkürzen, dass man der gesinterten Masse vorsichtig und allmählich Natriumsuperoxyd zufügt, bis die Oxydation beendet ist.

Den flüchtigen Schwefel erhält man, wenn man von dem Gesammtschwefel den Schwefelgehalt der Asche abzieht, besser aber durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrome.

Das Verfahren wird in entsprechender Weise wie die Elementaranalyse ausgeführt, nur verwendet man eine grössere Probe (0,8—1 g) und ein Verbrennungsrohr, welches bei *n* (Fig. 92) statt Kupferoxyd eine kurze Schicht mit Platinmoor gemischten säurefesten Asbest, besser aber Platinabfälle enthält. Die gebildete Schwefligsäure leitet man in Wasserstoffsuperoxyd und fällt als Baryumsulfat oder titrirt mit $^1/_{10}$ Kalilauge[2]).

Phosphorbestimmung kommt nur für hüttenmännische Zwecke in Frage. 1—2 g der gewonnenen Asche werden mit koncentrirter Salzsäure digerirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure bis fast zur Trockene verdunstet und in bekannter Weise mit Molybdänsäure gefällt.

Stickstoffbestimmungen werden ebenfalls nicht häufig ausgeführt. Nach dem Kjeldahl'schen Verfahren[3]) wird 0,8—1 g sehr fein gepulverte Kohle in einem Kochkölbchen aus gut gekühltem Kaliglase mit 1 g fein zerriebenem, auf nassem Wege bereitetem, in einem kleinen Bechergläschen abgewogenem Quecksilberoxyd und 20 ccm koncentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und zuerst etwa 1 Stunde (bis das stärkere Schäumen und Rauchen vorüber) auf Asbestplatten, dann 1—2 Stunden (bis die Farbe der Flüssigkeit die vollendete Zersetzung unverkennbar anzeigt) auf Drahtnetz in lebhaftem Sieden unter

[1]) Mitth. techn. Versuchsanst. Berlin, 1891, 107.
[2]) Vgl. ausführlicher S. 242 f.
[3]) Vgl. Zeitschr. analyt. Chemie 1886, 314.

dem Abzuge erhalten. Alle Kohlenarten, selbst Anthracit, haben sich in dieser Zeit klar aufgelöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wird in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden, etwa $^3/_4$ l fassenden Kolben gespült. Darauf werden 120—140 ccm reine Natronlauge von 30—32° Bé. (erhalten durch Auflösen von etwa 310 g Aetznatron in Stangen zu 1 l) und dann 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (etwa 40 g im Liter enthaltend), endlich zur Verhütung des Stossens ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und 20—30 Minuten lang destillirt. Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen Aufsatzstückes (eines Tropfenfängers) zur Vermeidung des Ueberspritzens alkalischer Flüssigkeit lässt sich durch Wahl eines sehr geräumigen und hohen Destillationskolbens umgehen. Die vorgelegten 30 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure werden mit $^1/_{20}$ Normalbarytwasser oder $^1/_{10}$ Natronlauge und Rosolsäure als Indikator zurücktitrirt.

Nach Versuchen des Verf.[1]) wird etwa 1 g Torf, feingepulverte Braunkohle oder Steinkohle mit 20 ccm koncentrirter Schwefelsäure (stickstofffreie) unter Zusatz von 8—10 g Kaliumsulfat in obiger Weise gekocht. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, so dass das gebildete Ammoniak durch Natronlauge überdestillirt und dann bestimmt werden kann. Man vermeidet so das unangenehme Schwefelnatrium und Quecksilber.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschieht in bekannter Weise durch Elementaranalyse. Verf.[2]) kann hierfür folgende Vereinfachung empfehlen. Die beiden Seitenbleche *a* und *b* des einfachen Verbrennungsofens (Fig. 91) sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei Eisenstäbe *u* mit einander verbunden, gegen welche sich die Thonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten Rinne stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *o* liegende Verbrennungsrohr völlig zu umgeben. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsrohr (Fig. 92) aus schwer schmelzbarem Glase enthält zwischen den beiden, in sehr dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd und bei stark schwefelhaltigen Kohlen desgleichen eine kürzere Schicht gekörntes Bleichromat. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direkt mit dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden.

---

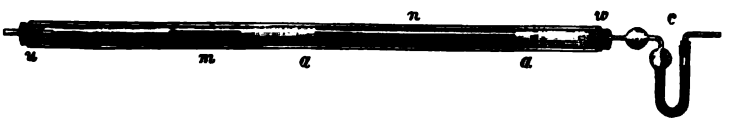
[1]) Fischer's Jahresber. 1894, 6.

[2]) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 127.

Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr in die Blechrinne *o*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 91) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit 3 oder 4 Flachbrennern versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa 10 Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit koncentrirter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und lässt es

Fig. 91.

Fig. 92.



dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst und die bei 105—110° getrocknete Probe mit dem Platinschiffchen eingeschoben, der Stopfen sofort wieder eingesetzt, auf der anderen Seite das Chlorcalciumrohr *c* u. s. w. eingesetzt und in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt.

Enthält nun der fragliche Brennstoff c Proc. Kohlenstoff, h Proc. Wasserstoff, s Proc. Schwefel, o Proc. Sauerstoff und w Proc. Wasser, so erfordert 1 kg Kohle: (2,667 c + 8 h + s — o) : 100 kg oder (2,667 c + 8 h + s — o) : (100 . 1,43) kg Sauerstoff, oder (2,667 c + 8 h + s — o) : (21 . 1,43) cbm atmosphärische Luft zur vollständigen Verbrennung. 1 kg Steinkohle mittlerer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	80	Proc.
Wasserstoff	4	-
Sauerstoff	8	-

Stickstoff	1	Proc.
Schwefel	2	-
Wasser	3	-
Asche	2	-

erfordert demnach $2{,}667 \cdot 0{,}8 + 8 \cdot 0{,}04 + 0{,}02 - 0{,}08$ oder $(2{,}667 \cdot 80 + 8 \cdot 4 + 2 - 8) : 100 \cdot 2{,}393$ kg oder auch 1,673 cbm Sauerstoff, somit 8 cbm atmosphärische Luft.

Der Brennwerth wird berechnet nach der Elementaranalyse oder direkt bestimmt.

Für die Berechnung dient allgemein die Dulong'sche Formel, bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt =

$$\left[8100\,c + 34220\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500\,s\right] : 100$$

oder, was praktisch bequem, bezogen auf Wasserdampf von 20° =

$$\left[8100\,c + 28800\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500\,s - 600\,w\right] : 100\,.$$

Diese Dulong'sche Formel giebt für einige Steinkohlen annähernd zutreffende Werthe, für andere Abweichungen von 2—6 Proc.[1]), besonders aber für Holz, Torf und Braunkohlen viel zu niedrige Werthe, wie Verf.[2]) gezeigt hat.

Die direkte Bestimmung des Brennwerthes im Kalorimeter giebt daher allein zuverlässige Angaben. Unter Hinweis auf die zahlreichen älteren Vorschläge[3]) kann z. Z. nur die Verbrennung im Sauerstoff in Frage kommen und zwar unter Atmosphärendruck oder in der Berthelot'schen Bombe.

Für das erstere Verfahren verwendet Verf. einen aus Silber (oder Nickel) hergestellten Behälter, welcher durch 3 Füsse *f* (Fig. 83) auf dem Boden des kupfernen Kühlgefässes *B* festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* gesteckt, welches nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten cylindrischen Behälter *p* trägt. Die ringförmige Platte *l* trägt den aus Platingeflecht (oder Nickel) hergestellten Korb *s*, welcher die Probe aufnimmt. Die Oeffnung im Boden des Behälters *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt und unter demselben wird die tellerförmige Platte *v* gehalten. Der durch Glasaufsatz *a* zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe *s* entwickelten Gase nach unten durch Sieb *c* gegen die Schale *v*, um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen[4]). Die Gase ziehen dann durch Rohr *i* und

---

[1]) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 539.

[2]) Zft. f. angew. Chem. 1893, 397 u. 575; Fischer's Jahresber. 1893, 1.

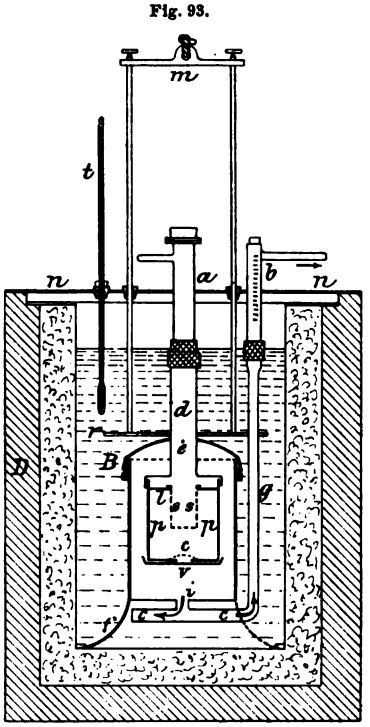
[3]) Fischer: Chemische Technologie d. Brennstoffe, Bd. 1, S. 129, 148 u. 530.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 542; 1894, 19; 1899 Heft 6.

den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter *c* (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr *g* und Aufsatz *b* zu den Absorptionsapparaten.

Der Deckel *n* besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtungen *r m* und das Thermometer *t*; letzteres ist in $^1/_{30}$-Grade getheilt, so dass man mittels guter Lupe (mit Gradführung) noch $^1/_{100}$ Grad ablesen kann, bei Verwendung der Beckmann'schen Thermometer sogar bis auf $^1/_{1000}$ Grad.

Fig. 93.



Der Zwischenraum (Fig. 93) ist mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, dann die Fuge zwischen dem Rand von dem Kupfergefäss *B* und Holzgefäss *D* mit Kopal- oder Spirituslack geschlossen, so dass keinesfalls Wasser eindringen kann. Wird ferner der Apparat bei Nichtgebrauch trocken aufbewahrt, so ist die Wärmeübertragung sehr gering, beim Apparat des Verf. z. B. für 1° Temperaturdifferenz und Minute 0.0025°. Dieser Werth, wie auch der Wasserwerth des Apparates werden in der früher[1]) angegebenen Weise oder durch Auswägen und Berechnen aus der spec. Wärme bestimmt.

Die Proben werden in Form von 4 — 8 mm hohen und 12 bis 13 mm dicken Cylindern verwendet. Zu diesem Zwecke werden Holz und Torf vorher durch Raspeln und Stossen zerkleinert, Kohle wird, wie S. 223 angegeben, gepulvert. Die verwendete Pressform (Fig. 94) ist dem sog. Diamantmörser ähnlich. Auf der kantigen Bodenplatte *m* wird der Stahlring *a* durch die sechskantige Mutter *n* gehalten. Nach Einfüllen der Probe wird der Stempel *s* niedergepresst (eine gute Kopirpresse auf eiserner Platte genügt dazu), dann Mutter *n* abgeschraubt[2]), der Theil *a*

[1]) Fischer's Jahresber. 1885, 1208.

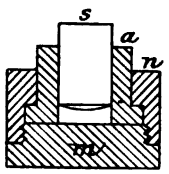
[2]) Platte *m* wird in einen Schraubstock gespannt, *n* mit einem Schraubschlüssel gefasst.

auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und durch Niederpressen des Stempels *s* die Probe herausgedrückt. Die Probecylinder werden in Wägegläschen (mit Glasstopfen) gebracht; bei der Verwendung werden sie in denselben bei 105—110° getrocknet.

Die Zündung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 mg schweren Kohlensplitters (wofür 12 cal. abzuziehen sind), oder — genauer — durch Einführen von 2 ccm brennenden Wasserstoff (entsprechend 6 cal.), wobei ein kleines Zweikugelrohr und als Brenner ein einfaches Platinrohr (oder Nickel) von nur 0,5—1 mm Weite verwendet wird. Man kann auch einen elektrischen Zünder verwenden, in dessen Platinspirale zuvor etwa 2 mg Cellulose (aschenfreies Filtrirpapier) geschoben wurden[1]).

Bei genauen Untersuchungen sollten die Verbrennungsprodukte untersucht werden. Man lässt daher die aus dem Kalorimeter durch Rohransatz *b* (Fig. 93) entweichenden Gase zunächst durch eine Flasche mit Kalilauge gehen, um Geschwindigkeit und Druck derselben beobachten zu können. Es folgt dann ein 3 cm weites und 20—25 cm langes Rohr mit Natronkalk, ein gleiches mit Chlorcalcium, dann ein 15—20 cm langes Verbrennungsrohr mit einer etwa 4 cm langen Schicht Kupferoxyd zwischen zwei grobmaschigen Sieben aus Platin- oder Nickeldraht oder eine Schicht Platinabfälle, schliesslich ein 2,5 cm weites Chlorcalciumrohr und ein gleiches mit Natronkalk. Nur die beiden letzteren werden vor und nach der Verbrennung gewogen, um die Menge der etwa unvollständig verbrannten Gase zu bestimmen.

Fig. 94.



Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pincette dem gewogenen Trockengläschen ein Pressstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), schiebt es in den Korb *s*, so dass die Vertiefung nach oben kommt, hängt *p* in die tellerartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel[2]) fest auf das Kalorimeter, wie die Fig. 93 zeigt, und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäss *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung, *b* mit den Absorptionsapparaten verbunden, das erforderliche Kühlwasser in *B* eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht mehr ändert. Nun lässt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft z. B. einen kleinen glühenden Kohlensplitter (1—1½ mg) ein, schliesst sofort wieder den Aufsatz *a* und verstärkt

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 541; 1894, 19; 1899 Heft 6.

[2]) Unter Verwendung von wenig Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald nach wenigen Sekunden das Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, lässt man den Sauerstoff so rasch eintreten, dass in der Minute etwa 4 l zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, dass die Verbrennung nachlässt, so mässigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $^1/_3$. Bei Holz, Torf und Braunkohlen dauert die Verbrennung nur etwa eine, bei Steinkohlen etwa $1^1/_2$ Minuten. Nach weiteren 2 Minuten zeigt meist das Thermometer *t* den höchsten Stand und damit das Ende des Versuches.

Vor der Entflammung entweicht zuweilen eine geringe Menge brennbarer Gase, welche als Wasser und Kohlensäure zur Wägung gelangen. Für 1 mg Wasser sind 3,2 cal. (bezw. auf Wasserdampf als Verbrennung bezw. 3,8 bezw. auf flüssiges Wasser), für 1 mg Kohlensäure 1,55 cal. in Rechnung zu setzen. Diese Korrektion lässt sich aber sehr gering halten bezw. vermeiden. Unverbrannte Rückstände kommen nicht vor.

Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1—3° wärmer als das Kühlwasser ist, also etwa 5° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 7—8 l Sauerstoff entspricht der dadurch verursachte Wärmeverlust etwa 12 cal., also soviel wie die Zünderkohle giebt. Diese beiden Korrektionen gleichen sich daher aus.

Im Kalorimeter wird der grösste Theil des gebildeten Wassers verflüssigt. Wird der Brennwerth auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt berechnet (W), so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes Wasser 6,1 cal. zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwerth auf Wasserdampf von 20° (D), so sind für je 10 mg verflüssigtes Wasser 6,1 cal. abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Kalorimeter nach der Verbrennung äusserlich trocknet und nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g* wiegt. Nun wird das Kalorimeter geöffnet, durch Erwärmen auch innen getrocknet und wieder gewogen. Genau, aber umständlich ist es, das Wasser durch einen trockenen Luftstrom in ein gewogenes Chlorcalciumrohr überzuführen. Kennt man die Elementarzusammensetzung des Brennstoffs, so lässt sich die Menge des entwichenen Wasserdampfes leicht berechnen.

Für manche technische Zwecke hinreichend genau kann man die Wärmeabgabe des Kalorimeters und den entführten Wasserdampf dadurch ausgleichen, dass man das Kühlwasser 2° kälter nimmt als die Umgebung und den zugeführten feuchten Sauerstoff.

Zur Einübung des Verfahrens eignet sich Zellstoff gut. Bestes Filtrirpapier wurde mit salzsäurehaltigem Wasser verrührt, der erhaltene Zellstoff gut ausgewaschen, in Filtrirpapier gehüllt an der Luft getrocknet, dann in 0,8—1,5 g schwere Cylinder gepresst und diese bei 105—110° getrocknet. Der Versuch mit der schwersten Probe ergab z. B.:

Angewendet (aschenfrei) 1452 mg.
Temperaturzunahme des Kalorimeters 3,52°, entsp. 6019 cal.
Wärmeverlust des Kalorimeters 32 cal.
Unvollständige Verbrennung:
Geb. 2 mg Wasser entspr. 7 cal.
- 10 - Kohlensäure - 23 -
Wasser verflüssigt 750 mg, somit dampfförmig 57 mg entspr. 35 cal.

Somit Brennwerth (W) = 6109 cal., oder für 1 g = 4207 cal. Drei andere Versuche ergaben 4220, 4174 und 4202, im Mittel somit 4200 cal., somit für 1 kg = 4200 w. Die Dulong'sche Formel (S. 230) würde für Zellstoff $C_6H_{10}O_5$ (44,44 Proc. Kohlenstoff) nur 3591 cal. geben.

Besonders bei Verwendung eines Beckmann'schen Thermometers können kleinere Proben verwendet werden, nur muss dann die Probenahme um so vorsichtiger ausgeführt werden. Nimmt man z. B. nur 0,3 g Kohle (wie bei der Elementaranalyse), so beträgt die Wärmesteigerung des Kalorimeterwassers nur 1,2—1,5°; dabei wird die Korrektion für den Wärmeverlust an die Umgebung sehr gering, die ganze Ausführung der Brennwerthbestimmung erleichtert, besonders die vollständige Verbrennung, so dass für technische Zwecke die Untersuchung der Verbrennungsprodukte meist unterbleiben kann. Die ganze Bestimmung ist dann in wenigen Minuten ausgeführt. —

Für grössere Laboratorien, in denen derartige Untersuchungen häufiger vorkommen, ist das Verfahren mit der Berthelot'schen Bombe[1]) bequemer. Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus[2]) verwenden eine mit Platin ausgekleidete Stahlbombe, P. Mahler[3]) eine innen emaillirte, über deren Haltbarkeit geklagt wird[4]). W. Hempel[5]) presst in die Kohlenproben einen Platindraht zur elektrischen Zündung. Die verwendete Bombe ist aus einer eisernen Röhre hergestellt, indem in diese ein etwa 10 mm starker Boden und ein etwa 30 mm starker Deckel eingeschraubt und hart eingelöthet sind. Das so gebildete Gefäss hat ungefähr 250 ccm Inhalt und muss auf einen Druck von 50 Atm. geprüft sein. Als Verschluss dient ein Kopfstück *A* (Fig. 95); dasselbe hat ein Schraubenventil *a* und ist bei *b* zum Anschrauben an eine Flantsche hergerichtet. In dasselbe ist der eiserne Stift *c* fest eingeschraubt, der Stift *d* hingegen für elektrische Ströme isolirt eingesetzt. In die Stifte *c* und *d* sind etwa 0,8 mm starke Platindrähte *f* und *g*

[1]) Compt. rend. 115, 201.

[2]) Bull. Soc. de Mulhouse 1891, 577.

[3]) Génie civ. 1894, 192; Bull. soc. d'encourag. 1892, 346; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 491. — Mahler'sches Kalorimeter liefert Golaz in Paris für 1050 Frcs. (Zeitschr. f. Rübenz. 1894, 757).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 865.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 389; 1896, 486.

eingeschraubt und eingelöthet, welche das aus feuerfestem Thon hergestellte Näpfchen *e* tragen. Die Isolirung des Poldrahtes *d* erreicht man, indem man über die konische Verstärkung *h* desselben ein Stück dünnwandigen Gummischlauchs *i* zieht, den man vorher durch das lange konische Loch des Verschlussstückes geschoben hat, und dann unter gleichzeitigem starken Ausziehen des Schlauches den Poldraht *d* scharf eindrückt. Der untere Theil des Gummischlauches wird so abgeschnitten, dass er etwa 1 cm weit unter der Oberfläche des Eisenkopfes im Loche steckt; den oberen Theil lässt man etwas über den Kopf herausragen.

Fig. 95.

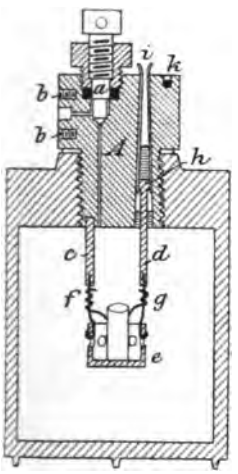
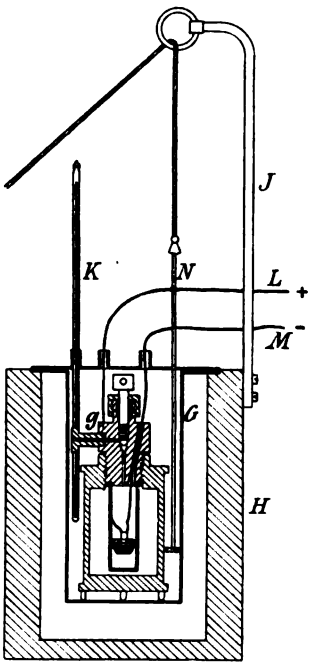


Fig. 96.



Um ein Verbrennen des Gummischlauches im Innern des Loches zu vermeiden, stopft man den unteren Theil desselben mit Asbest aus. Der durch das Pressen hergestellte Kohlencylinder wird durch einfaches Umwickeln seiner Platindrähte um die Platinträger *f* und *g* in Elektricität leitende Verbindung mit denselben gebracht. Die Dichtung des Ventiles und des Kopfstückes erfolgt durch Bleiplättchen. Nachdem das Kopfstück fest in das Autoklavengefäss eingeschraubt ist, erfolgt die Füllung mit Sauerstoff. Zu diesem Zweck wird dasselbe mit einem Sauerstoffbehälter verbunden. Zwischen Sauerstoffbehälter und Autoklaven ist ein Manometer eingeschaltet. Die Füllung geschieht, indem man erst das

Ventil *a* um eine ganze Drehung aufschraubt und dann das Ventil *c* ganz vorsichtig öffnet. Ist der Druck im Autoklaven auf 6 Atm. gestiegen, so schliesst man *c*, lässt den Sauerstoff, welcher den Autoklaven erfüllt, wieder heraus, indem man die Flantsche *d* etwas aufschraubt, wodurch der grösste Theil des Stickstoffes, welcher in derselben enthalten ist, ausgespült wird, und lässt nun so viel Sauerstoff in den Autoklaven strömen, bis der Druck 12 Atm. entspricht. Hierauf schliesst man die Ventile und stellt den Autoklaven in der aus Fig. 96 ersichtlichen Weise im Kalorimetergefäss auf.

Das Kalorimeter wird gebildet aus dem mit einem Deckel versehenen Metallgefäss *G* (Fig. 96), welches mit einem Abstand von etwa 2 cm in das Holzgefäss *H* gehängt ist und 1 Liter Wasser enthält. In dem Kalorimeter befindet sich ein feines Thermometer *K*, an welchem man noch Hundertelgrade schätzungsweise ablesen können muss, und eine Rührvorrichtung *N*. Die Rührvorrichtung besteht aus einem kreisförmig gebogenen Blech, welches mittels zweier Führungsstangen und einer Schnur, die durch einen Ring geht, auf und ab bewegt werden kann. Mittels der Poldrähte *L* und *M* und der Quecksilberkontakte *i* und *k* (vgl. auch Fig. 95) wird der Apparat mit einer Tauchbatterie verbunden. Nach dem Zusammenstellen des Kalorimeters wartet man so lange, bis das Thermometer bei zwei in einem Intervall von fünf Minuten gemachten Ablesungen keine Differenz mehr zeigt. Ist dies erreicht, so wird durch Eintauchen der Batterie der in der Kohle eingeschlossene Platindraht zum Glühen gebracht und dadurch die Entzündung derselben herbeigeführt. Unter fortwährendem Umrühren beobachtet man das Thermometer so lange, bis es anfängt, wieder zurückzugehen. Anfangs- und Endtemperatur werden notirt. Die eigentliche kalorimetrische Bestimmung beansprucht etwa 15 Minuten Zeit; die gesammten Vorbereitungen dazu können in einer Stunde ausgeführt werden.

Nach Kröcker[1]) ist der Kopf der Bombe mit zwei gasdicht verschliessbaren Kanälen ausgestattet. Ausser dem Kanal, welcher für die Einführung des Sauerstoffs gemacht ist, geht noch ein zweiter Kanal, der im Innern des Gefässes durch ein Platinröhrchen bis auf den Boden fortgesetzt ist, durch den Kopf der Bombe. Diese zweite Durchbohrung gestattet es, nach Beendigung der Verbrennung die Verbrennungsgase bezw. das kondensirte Wasser aus der Bombe auszutreiben. Beide Kanäle sind von oben durch Ventile gasdicht verschliessbar. Ausser diesen beiden Kanälen besteht noch eine dritte Durchbohrung, durch welche ein Platindraht isolirt durchgeführt ist. Bei der Isolirung dieses Drahtes musste darauf Bedacht genommen werden, dass die Bombe im

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 327; 1898, 865.

Laufe der Untersuchung auf 105° erhitzt wird. Es musste also eine Isolirung gewählt werden, welche die Erwärmung ohne Schädigung verträgt. Es wurde deshalb von der Isolirung, welche Hempel bei seiner Bombe anwendet, abgesehen und der Platindraht lediglich mit einem guten, sehr starkwandigen Gummischlauch abgedichtet. Das obere Ende des Schlauches ragt etwas über den Kopf hinaus und wird mit etwas Quecksilber gefüllt, damit bei den Verbrennungen bequem leitende Verbindung mit einer Elektricitätsquelle hergestellt werden kann. Dieser Platindraht ragt ungefähr 6 cm in das Innere der Bombe hinab. Ihm gegenüber befindet sich ein zweiter Platindraht, welcher mittels einer Eisenfassung in den Kopf der Bombe elektrisch leitend eingeschraubt ist. Diese beiden Drähte sind an ihren Enden hakenförmig umgebogen, so dass ein Thonschälchen an ihnen angehängt werden kann. Die Innenseite der Bombe ist emaillirt.

Nachdem sowohl das Gefäss als auch der Kopf durch kurzen Aufenthalt in einem Trockenschranke von jeglicher anhaftenden Feuchtigkeit befreit sind, wird der zu untersuchende Kohlencylinder mittels der beiden herausragenden Drahtenden an den beiden Poldrähten befestigt und zur Sicherung das Thonschälchen eingehängt. Nunmehr wird der Kopf auf das Gefäss aufgeschraubt und ein Gasrohr mit Manometer angeflanscht, welches an dem anderen Ende mit einer Sauerstoffbombe verbunden wird. Man lässt den Sauerstoff langsam in die Verbrennungskammer hinübertreten. Sind 15 Atm. Druck erreicht, so wird die Sauerstoffbombe geschlossen und das Ventil zugedreht. Die Verbindungen werden gelöst, das Verbindungsrohr abgeflanscht; die Bombe ist nun fertig für die Verbrennung. Die Bombe wird dann in das Kalorimeter gesetzt. Ist die Verbrennung beendigt, so nimmt man die Bombe aus dem Kalorimeter heraus, trocknet sie und flanscht an jeden Kanal ein kleines Messingrohr an. Nunmehr setzt man die Bombe in ein Oelbad. An das eine Rohr wird ein Chlorcalciumrohr angeschlossen, das andere Rohr wird mit einer Trockenvorlage verbunden, durch welche mittels zweier Flaschen Luft gedrückt wird. Man öffnet zunächst das Ventil ganz wenig und lässt mit mässiger Geschwindigkeit die Verbrennungsgase aus der Bombe durch das Chlorcalciumrohr strömen. Ist der Druck der Gase in der Bombe verschwunden, so öffnet man noch das zweite Ventil und lässt in derselben Geschwindigkeit getrocknete atmosphärische Luft durchtreten. Während dessen hat man mit einer Spiritusflamme das Oelbad auf 105° erwärmt. Das bei der Verbrennung gebildete Wasser, welches verflüssigt war, verdampft nun wieder, wird hinausgetrieben und in dem Chlorcalciumrohre aufgefangen.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Von

Professor Dr. **G. Lunge**, Zürich.

Darstellung der schwefligen Säure.

Wir behandeln dies als besonderen Abschnitt, da schweflige Säure nicht, wie früher, zum allergrössten Theile nur für den Bleikammerprocess dargestellt wird, sondern auch in ganz grossem Maassstabe für die Fabrikation von Sulfitcellulose, in kleinerem Maassstabe für diejenige von flüssigem Schwefeldioxyd.

Rohmaterialien.

I. **Schwefel** (Rohschwefel).

Der sicilianische Rohschwefel kommt in Broten von 28—30 kg Gewicht in den Handel; wegen der Sprödigkeit des Schwefels findet man diese Brote gewöhnlich auf dem Transporte in grössere und kleinere Brocken und Pulver zertrümmert. Die beste Sorte („firsts“) besteht aus grossen, glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die zweite Sorte („seconds“) ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als dritte Sorte („thirds“); sie hat eine mattere Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur $^1/_2$ Proc. und selten über 2 Proc. Asche, ausnahmsweise 4 Proc. und darüber. Die vierte Qualität ist graugelb und kann grosse Mengen (bis 25 Proc.) erdiger Substanzen enthalten.

Der sicilianische Schwefel des Handels enthält von flüchtigen Substanzen nur sehr geringe Mengen von Bitumen und meist nur Spuren oder gar nichts von Arsen und Selen. Der von Phipson analysirte Schwefel aus der Solfatare bei Neapel, mit 11,162 Proc. Arsen und 0,164 Proc. Selen, ist ohne jede Bedeutung für die Praxis.

Die Prüfung des Rohschwefels kann sich auf folgende Punkte erstrecken.

a) Gewöhnlich bestimmt man nur die Asche, durch Verbrennung einiger Gramm (etwa 10 g) Schwefel in einem gewogenen Porzellanschälchen und Wägen des Rückstandes.

b) Zuweilen wird es nöthig, die Feuchtigkeit zu bestimmen, durch Trocknen bei 100°. Dies kann bei Verfälschung durch absichtliche Benetzung oder auch bei zufälligem Eindringen von Regen nöthig werden, ist aber immer misslich, da es kaum möglich ist, eine in dieser Beziehung wirklich richtige Durchschnittsprobe zu bekommen und noch weniger möglich, diese ohne Verlust an Feuchtigkeit soweit zu zerkleinern, als es für die Bestimmung im Laboratorium nöthig ist. Jedenfalls muss man recht schnell arbeiten, nur ganz gröblich zerkleinern und mindestens 100 g zur Bestimmung verwenden.

c) Zur Erkennung von bituminösen Stoffen wird angegeben, dass man in einer unten geschlossenen Röhre erhitzen solle, um zu sehen, ob ein kohliger Rückstand bleibe. Abgesehen davon, dass dies eine ganz rohe und für quantitative Bestimmung von vornherein unbrauchbare Probe wäre, muss man sagen, dass die durch Bitumen verursachte Missfärbung des Schwefels in qualitativer Beziehung eben so viel als jene Probe anzeigt. Uebrigens kommt diese Verunreinigung im Schwefel des Handels selten vor; bei Schwefel aus Gasreinigungsmasse allerdings könnte sie vorkommen.

d) Arsen kann in sehr kleinen Mengen zuweilen im sicilianischen, in grösseren Mengen von Solfatarenschwefel (vgl. S. 238) und namentlich in dem aus Schwefelkies und aus Sodarückständen gewonnenen vorkommen, und zwar in zwei Formen, als Schwefelarsen, As_2S_3, und als Arsentrioxyd, As_2O_3; ausnahmsweise auch als Calcium- oder Eisenarsenit.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach Hager's Kramamethode[1]) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchschüttelt, nach $^1/_2$ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagirglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Ueberzug auf dem Blech entsteht.

Das Sulfid und Oxyd des Arsens kann man durch Digestion mit verdünntem Ammoniak bei 70—80° ausziehen; sie bleiben dann beim Verdunsten der Lösung zurück. Besser schlägt man aus dieser das

[1]) Pharm. Centr. 1884, 265 und 443.

Arsen, nach Uebersättigen mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nieder (das als solches vorhandene As_2S_3 fällt natürlich auch ohne Anwendung von H_2S aus). Am besten bestimmt man nach Schäppi (Chem. Ind. 1881, 409) das Arsen in der ammoniakalischen Lösung durch genaues Neutralisiren mit Salpetersäure, Verdünnen und Titriren mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitrat; als Indikator dient neutrales Kaliumchromat, das nach Ausfällung des Arsens durch einen Tropfen der Lösung braun gefärbt wird.

Die arsenigsauren Salze findet man im Rückstand vom Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff; man muss diesen Rückstand mit Königswasser digeriren und in gewöhnlicher Art auf Arsen prüfen.

e) Selen kann nachgewiesen werden durch Oxydation des Schwefels, am besten durch Verpuffen mit Salpeter; die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, welche das Selen als rothes Pulver ausfällt.

In Amerika prüft man nach Reed (Chem. Ztg. 1897, Rep. 252) wie folgt auf Selen. Man kocht 0,5 g des Schwefels mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtrirt und säuert das Filtrat mit Salzsäure an; nach einstündigem Stehen soll keine rothe Färbung von Selen entstehen. Eine schwach gelbliche, durch Persulfocyansäure veranlasste Färbung schadet nichts. Noch empfindlicher ist die Probe, wenn man 1 g Schwefel mit 2 g Cyankalium eine Stunde lang kocht, nochmals 0,5 g Cyankalium zusetzt und wieder $^1/_2$ Stunde kocht. Natürlich wird dabei etwa vorhandenes Eisen mit dem Rhodankalium reagiren.

f) Eine direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wurde von Macagno vorgeschlagen (Chem. N. **43**, 192), der auch eine dafür bestimmte Tabelle berechnet. Dieser Gegenstand ist von Pfeiffer neuerdings untersucht und die betreffenden spec. Gewichte mit grösster Genauigkeit bestimmt worden (Ztschr. anorg. Chem. **15** (1897), 194). Um auf dieser Grundlage den Schwefel zu bestimmen, schüttle man eine abgewogene Probe des Rohmaterials im gepulverten Zustande in einer gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff, und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur (+ 15° C. und höher) das specifische Gewicht.

Nachdem dies, wenn nöthig, mit Hilfe der Formel:

$$\text{Spec. Gew. bei } 15^0 = \text{Spec. Gew. bei } t^0 \times \frac{1 + at + bt^2 + \ldots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2}$$

(wo $a = 0{,}0011398$, $b = 0{,}000001370$) auf + 15° reducirt worden ist, ergiebt sich der Procentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel nach der Formel:

$$\%S = \frac{a \times b}{c},$$

worin

a = die Gewichtsmenge S, welche 100 Theile CS_2 lösen (nach der folgenden Tabelle),

b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2,

c = Gewicht der Substanz.

Tabelle.

Specifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtstheilen reinem Schwefelkohlenstoff bei 15° C. (bezogen auf Wasser von 4° C.) gelöst werden.

Spec. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spec. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spec. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spec. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S
1.2708	0.0	1.2999	6.4	1.3263	12.8	1.3507	19.2
1.2717	0.2	1.3007	6.6	1.3271	13.0	1.3514	19.4
1.2726	0.4	1.3016	6.8	1.3279	13.2	1.3521	19.6
1.2736	0.6	1.3024	7.0	1.3287	13.4	1.3529	19.8
1.2745	0.8	1.3032	7.2	1.3295	13.6	1.3536	20.0
1.2754	1.0	1.3041	7.4	1.3303	13.8	1.3543	20.2
1.2763	1.2	1.3050	7.6	1.3311	14.0	1.3550	20.4
1.2772	1.4	1.3058	7.8	1.3319	14.2	1.3557	20.6
1.2782	1.6	1.3066	8.0	1.3326	14.4	1.3564	20.8
1.2791	1.8	1.3074	8.2	1.3334	14.6	1.3571	21.0
1.2800	2.0	1.3083	8.4	1.3342	14.8	1.3577	21.2
1.2809	2.2	1.3091	8.6	1.3350	15.0	1.3584	21.4
1.2819	2.4	1.3100	8.8	1.3357	15.2	1.3591	21.6
1.2828	2.6	1.3108	9.0	1.3365	15.4	1.3598	21.8
1.2838	2.8	1.3116	9.2	1.3373	15.6	1.3605	22.0
1.2847	3.0	1.3125	9.4	1.3380	15.8	1.3612	22.2
1.2856	3.2	1.3133	9.6	1.3388	16.0	1.3619	22.4
1.2866	3.4	1.3142	9.8	1.3396	16.2	1.3626	22.6
1.2875	3.6	1.3150	10.0	1.3403	16.4	1.3633	22.8
1.2885	3.8	1.3158	10.2	1.3411	16.6	1.3640	23.0
1.2894	4.0	1.3166	10.4	1.3418	16.8	1.3646	23.2
1.2903	4.2	1.3174	10.6	1.3426	17.0	1.3653	23.4
1.2912	4.4	1.3182	10.8	1.3433	17.2	1.3660	23.6
1.2920	4.6	1.3190	11.0	1.3441	17.4	1.3667	23.8
1.2929	4.8	1.3199	11.2	1.3448	17.6	1.3674	24.0
1.2938	5.0	1.3207	11.4	1.3456	17.8	1.3681	24.2
1.2947	5.2	1.3215	11.6	1.3463	18.0	1.3688	24.4
1.2956	5.4	1.3223	11.8	1.3470	18.2	1.3695	24.6
1.2964	5.6	1.3231	12.0	1.3478	18.4	1.3702	24.8
1.2973	5.8	1.3239	12.2	1.3485	18.6	1.3709	25.0
1.2982	6.0	1.3247	12.4	1.3492	18.8		
1.2990	6.2	1.3255	12.6	1.3500	19.0		

Anhangsweise möge hier auch die Untersuchung des raffinirten Schwefels besprochen werden.

Der Stangenschwefel ist meist so gut wie chemisch rein; untersuchen kann man ihn auf Aschengehalt, Arsen, Selen (nach S. 240).

Schwefelblumen sind nicht ganz so rein, namentlich enthalten sie, wenn nicht besonders ausgewaschen, freie Säure. Nach Janda (Jahresb. der chem. Techn. 1897, 421) betrug der Glührückstand im Mittel von 30 Proben 0,063 Proc.; das Maximum war 0,283. Er untersucht auch die Löslichkeit in kochender Aetznatronlauge von 1,2 spec. Gew., die im Mittel 98,04 Proc. betrug; Maximum 99,99 Proc., Minimum 88 Proc., einmal 68 Proc.

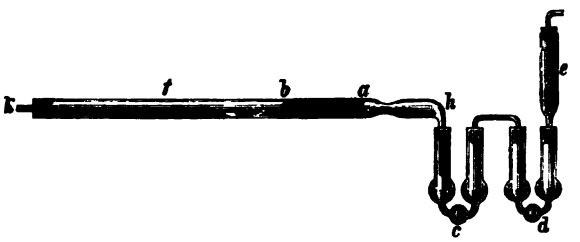
II. Gasschwefel.

Die gebrauchte Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken, welche oft über 50 Proc. freien Schwefel enthält, wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser von den Ammoniaksalzen und darauf durch besondere Behandlung von den Cyanverbindungen befreit. Der nun verbleibende Rückstand ist ein werthvolles Material für die Erzeugung von schwefliger Säure. Er besteht im Wesentlichen aus freiem Schwefel und Eisenoxyd, ist aber durch Sägespäne, theerige Stoffe etc. verunreinigt und enthält auch wechselnde Mengen von Kalk etc., welche bei der Verbrennung einen Theil des Schwefels zurückhalten; daher wendet man eine Methode an, welche nur auf den gewinnbaren Theil des Schwefels Rücksicht nimmt (Zulkowsky, Dingler's Journ. **241**, 52). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hilfe von platinirtem Asbest, leitet die Gase in eine Lösung von Aetzkali und unterbromigsaurem Kali und bestimmt die dort kondensirte resp. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 97), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinirter Asbest, 7—10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Aetzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen lässt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

Man erhitzt zuerst den Theil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rothglut, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schliesslich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muss viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, dass SO_2 unabsorbirt entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muss man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit

Fig. 97.



Salzsäure übersättigt, um das Aetzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nöthigenfalls koncentrirt und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heisser Chlorbaryumlösung gefällt.

Dieses Verfahren lässt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muss man jedoch den platinirten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

Statt durch Bromkalilösung kann man die Absorption sehr zweckmässig durch Wasserstoffsuperoxyd vornehmen und in diesem Falle die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Titriren mit Natron oder Natriumkarbonat ersetzen, wobei man die schon vorher vorhandene Acidität des Wasserstoffsuperoxyds in Abrechnung bringt. Dies geht viel schneller als Zulkowsky's Methode und überhebt der Aufgabe, absolut schwefelsäurefreies Aetzkali zu verwenden.

Aehnliche Verfahren, allerdings fast immer zur Analyse des verwerthbaren Schwefels in Kiesen u. s. w., sind auch vielfach von anderer Seite vorgeschlagen worden, vgl. unten.

III. Schwefelkies (und andere Kiese)[1]).

Der Schwefelkies kommt dem Analytiker meist in versiegelten, kontradiktorisch nach den S. 10 ff. angeführten Regeln gezogenen Durchschnittsmustern von 200—300 g zu.

Die wichtigste Bestimmung darin ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Ausserdem werden noch häufiger die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äusserst selten und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmateriales vorgenommen.

1. ***Feuchtigkeit.*** Man trocknet den grobgepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt. Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysenresultate werden auf den trockenen Kies berechnet, zu welchem Zwecke eine besondere Wasserbestimmung für das Durchschnittsmuster vorgenommen wird.

2. ***Schwefel.*** Es kommt zunächst darauf an, ob man den Gesammtschwefel oder den durch Königswasser aufschliessbaren oder endlich den durch Erhitzen im Luftstrome austreibbaren Schwefel bestimmen will. Im ersteren Falle erhält man auch den Schwefel des etwa vorhandenen Schwerspaths und Bleiglanzes, welcher für die Erzeugung von schwefliger Säure nutzlos ist. Aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der sicheren und schnellen Arbeit und wegen der Vermeidung des (die Platintiegel sehr angreifenden) Schmelzens wird fast allgemein die nasse Aufschliessung vorgezogen in der ihr durch Lunge[2]) gegebenen Form, welche durch sein „Taschenbuch für Sodafabrikation" den Rang einer maassgebenden Entscheidungsmethode erhalten hat und beim Ankauf und Verkauf allgemein angewendet wird.

Die dritte Klasse von Methoden, bei der der austreibbare Schwefel bestimmt wird, fällt mit den bei Gasschwefel (S. 242) beschriebenen Verfahren zusammen; sie wird bei Schwefelkies in der Regel nicht angewendet.

Zur Vorbereitung jeder Art von Aufschliessung dient feinstes Pulverisiren im Stahl- und Achatmörser (nicht in Porzellanmörsern, welche dabei ganz merkliche Mengen von Substanz an das Muster abgeben) und Beuteln des gesammten Musters, ohne Rückstand abzuscheiden, durch feinste Müllergaze.

Das Verfahren von Lunge ist wie folgt:

Man schliesst etwa 0,5 g des Kieses mit ca. 10 ccm einer Mischung

[1]) Vgl. Lunge's Sodaindustrie 2. Aufl., I., 42.

[2]) Zeitschr. anal. Chem. 1881, **19**, 419; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 473.

von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen) auf, unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung (vgl. S. 26). In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann. Man verdampft im Wasserbad zur Trockniss, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), setzt ca. 1 ccm koncentrirte Salzsäure und 100 ccm heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht heiss aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann neben Kieselsäure und Silikaten auch die Sulfate von Baryum, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit 10—15 Minuten auf 60—70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muss noch immer stark nach NH_3 riechen (andernfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat). Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltrirt und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$—1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln anwendet: 1. Heisses Filtriren und Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage, in der Weise, dass der ganze Niederschlag jedesmal mittels der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird. 2. Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrirenden Papieres. 3. Anwendung von genau richtig konstruirten Trichtern im Winkel von 60°, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird. Auch kann man die Vorrichtung Fig. 13 S. 30 oder eine Filterpumpe anwenden.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. In irgend zweifelhaften Fällen ist es räthlich, sich später von der völligen Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenoxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässrige Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft[1]). Filtrat und Wasch-

[1]) Küster und Thiel (Z. anorg. Ch. **19**, 97), die irriger Weise annehmen, dass man das Eisenhydroxyd nicht vollständig durch Auswaschen von Schwefelsäure befreien könne, schlagen statt dessen vor, die Fällung mit Chlorbaryum ohne Abfiltriren des Eisenhydroxyds vorzunehmen und das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure aufzulösen; oder aber durch Zusatz grösserer Mengen von Ammoniumoxalat die Fällung des Eisens überhaupt zu verhindern. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die im Text beschriebene, ohne irgend einen Gewinn an Genauigkeit (Vgl. Lunge, Z. anorg. Ch. **19**, Heft 3).

wässer zusammen sollten das Volum von 300 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu koncentriren. Man säuert mit reiner Salzsäure eben an, mit Vermeidung jedes grösseren Ueberschusses, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und giesst eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum zu. Bei einer 10proc. $BaCl_2$-Lösung wird man auf $^1/_2$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagircylinder abmisst und gleich darin erhitzt. Ein grösserer Ueberschuss von $BaCl_2$ muss vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen lässt man $^1/_2$ Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll und sofort behandelt werden kann wie folgt: Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter dekantirt und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und dekantirt werden kann. Man wiederholt das Uebergiessen mit siedendem Wasser und Dekantiren 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiss sein und nicht zusammenbacken. 1 Theil desselben ist = 0,13734 Th. Schwefel.

Bei einiger Uebung wird das Gesammtvolum der Flüssigkeit bis zur Fällung mit Chlorbaryum nicht 300 ccm übersteigen, so dass Eindampfen vor der Fällung nicht erforderlich ist. Muss man dies doch ausführen, so geschehe es im Wasserbad oder sonst wie in der Art, dass die schwefelhaltigen Flammengase die Flüssigkeit nicht verunreinigen können, z. B. auf einer Asbestplatte.

Die Ausfällung des Eisens geschieht, weil dieses sonst eine Baryumeisensulfatverbindung in den Barytniederschlag bringt, die beim Glühen einen Theil der Schwefelsäure abgiebt[1]). Der hierdurch entstehende Fehler kann nach Erfahrungen des Verfassers bei der wirklichen Pyritanalyse (anders als bei Versuchen von Thiel, der bis 7% des Schwefels dabei verloren zu haben angiebt) höchstens $^1/_2$ Proc. betragen.

Der Zusatz der heissen Baryumchloridlösung geschieht am besten durch langsames Zugiessen unter fortwährendem Umrühren in 1—2 Minuten. Das von Gladding[2]) vorgeschriebene sekundenweise Zutröpfeln aus einer Bürette ist, wie Lunge nachgewiesen hat[3]), völlig unnöthig.

Wie schädlich ein grösserer Ueberschuss von Baryumchlorid ist, von dem immer etwas durch Adsorption mit in den Niederschlag von

[1]) Vgl. Jannasch und Richards, Journ. prakt. Ch. [2], **39**, 321. Berichtigung derselben in Folge der Reklamation Lunge's, ebend. **40**, 236. Ferner Lunge, Zeitschr. angew. Ch. 1889, 473.

[2]) Chem. News 1894, **70**, 181.

[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, 69.

Baryumsulfat übergeht, war schon früher bekannt und von Lunge hervorgehoben worden. Richards und Parker[1]) haben diesen Gegenstand näher untersucht; die von ihnen angegebene, höchst umständliche Reinigungsmethode verfehlt aber ihren Zweck, wenn man nicht gleichzeitig die Löslichkeit des Baryumsulfats in der Fällungsflüssigkeit in Betracht zieht. R. zeigt selbst, dass unter gewöhnlichen Umständen diese beiden Fehlerquellen einander gerade kompensiren; es ist daher ein der Wahrheit am nächsten kommendes Resultat zu erwarten, wenn man sich genau an Lunge's oben gegebene Vorschrift hält.

Weniger empfehlenswerth als die oben beschriebene Art der Aufschliessung von Schwefelkies, weil dabei leicht Schwefelabscheidung eintritt, ist die Anwendung von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali (Noaillon, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 351, empfiehlt chlorsaures Natron) oder von mit Brom gesättigter Salzsäure.

Natriumsuperoxyd benutzen zur Aufschliessung von Schwefelkies Hempel, Höhnel (Arch. Pharm. 1894, 222), Glaser (Chem. Ztg. 1894, 1448).

Von den trockenen Aufschliessungsmethoden ist die genaueste diejenige von Fresenius (Zeitschr. anal. Ch. 1877, 335). Man schmilzt 0,5 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 2 Th. Soda und 1 Th. Kaliumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus der Lösung das Blei durch längeres Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, kocht den Rückstand mit Sodalösung, filtrirt, wäscht heiss aus, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an, dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Chlorbaryum und reinigt schliesslich das geglühte Baryumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure. (Dieses sehr umständliche Verfahren ist in dem Fresenius'schen Laboratorium selbst mit dem Lunge'schen vertauscht worden.)

Die anderen trockenen Verfahren dienen meist nur zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden (s. d.) oder zu vorläufigen Proben von Schwefelkies. In Freiberg schmilzt man 1 g Kiespulver mit 2 g Soda und 2 g Salpeter im rothglühenden Muffelofen, löst in heissem Wasser, filtrirt in überschüssige Salzsäure hinein und titrirt mit Chlorbaryumlösung nach Wildenstein's Methode (s. u.). Nach Liebig (Post's chem. techn. Analyse 2. Aufl., I, 677) kann ein Titrirjunge in 6 — 8 Stunden 20—24 solcher Proben anstellen. Böckmann schmolz früher mit Soda und Kaliumchlorat, Pelouze that dies schon früher, wollte aber den Schwefel durch Rücktitriren der Soda bestimmen, was ganz falsche Resultate giebt (vgl. Lunge's Sodaind. 2. Aufl., I, 51). Clark

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 413.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 329; vgl. ebend. S. 724) erhitzt mit Natriumbikarbonat und Magnesia und bestimmt die entstehende Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse. Fahlberg und Iles (Berl. Ber. **11**, 1187) schmelzen im Silbertiegel mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat.

Von den Methoden, welche die Bestimmung des nutzbaren Schwefels bezwecken, d. h. dessen, der beim Rösten in SO_2 umgesetzt wird, ist diejenige von Zulkowsky schon bei Gasschwefel beschrieben worden (S. 242). Schon früher waren ähnliche Methoden vorgeschlagen worden von Mixter (Amer. Chem. Journ. **2**, 396), Brügelmann (Ztschr. anal. Ch. **12**, 32), Sauer (**15**, 175); später von Jannasch (Journ. prakt. Chem. [2], **40**, 239 und **41**, 566). Diese Methoden werden für Schwefelkies nicht in der Praxis angewendet, haben aber ihren Nutzen für gemischte Kiese u. dgl.

Eine andere Klasse von Methoden beruht auf der Reduktion des FeS_2 zu FeS, welches dann durch Salzsäure zersetzt wird, wobei man den entweichenden Schwefelwasserstoff in Jodlösung leitet und durch Rücktitrirung derselben bestimmt. Solche Methoden werden beschrieben von Gräger (Dingler's Journ. **248**, 53), Treadwell (Berl. Ber. **24**, 1937; **25**, 2377); Eliasberg (Zeitschr. anal. Ch. 1889, 240).

Auch diese Methoden haben sich kaum in die Fabrikpraxis eingeführt.

Die Bestimmung der in allen diesen Fällen gebildeten Schwefelsäure erfolgt für alle genaueren Zwecke durch Fällung mit Chlorbaryum auf gewichtsanalytischem Wege (S. 245). Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um diese Operation durch Einführung der Maassanalyse zu beschleunigen, aber die letztere erreicht (trotz der gegentheiligen Behauptung von Teschemacher und Smith, Chem. News **24**, 61 u. 66; vgl. auch ebend. S. 140) durchaus nicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse[1]) und auch die Zeitersparniss ist, wenn nicht viele Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden müssen, keine erhebliche. Es seien hier die wichtigeren maassanalytischen Methoden für Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Zusammenhange aufgeführt, obgleich sie gerade bei der Schwefelkiesanalyse am wenigsten am Platze sind.

Wildenstein (Zeitschr. anal. Chem. **1**, 432) titrirt mit Normalchlorbaryum und ermittelt den Endpunkt durch Prüfung einer kleinen abfiltrirten Probe wie folgt. Man bringt die Flüssigkeit in eine umgekehrte Glocke *A* (Fig. 98), durch deren Hals eine gebogene Röhre *b* hindurchgeht, die unten in einen Quetschhahn *l*, oben in einen abwärtsgebogenen Trichter *f* endigt, der mit zwei Scheibchen Filtrirpapier und

[1]) Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat ist allerdings keineswegs eine der genauesten analytischen Operationen und kann trotz aller Kautelen Fehler bis zu $^1/_{200}$ des Betrages ergeben, also das Vielfache wie z. B. bei der Chlorbestimmung als AgCl.

darüber gebundener Leinengaze verschlossen ist. Die (angesäuerte) Flüssigkeit muss bis darüber reichen. Man lässt nun titriren, Chlorbaryumlösung zulaufen, schüttelt um und entnimmt nach jedem Zusatze eine filtrirte Probe, indem man durch *l* einige ccm ablaufen lässt, in *A* zurückgiesst, dann eine weitere Probe abzieht, mit einem Tropfen $BaCl_2$-Lösung versetzt und, wenn diese einen Niederschlag hervorruft, die Probe nach *A* zurückgiesst, mehr $BaCl_2$ zugiebt und wieder probirt. Hat man die Reaktion überstürzt, so hilft man sich durch Zusatz einiger ccm Normalschwefelsäure und Weitertitriren, unter Abzug des bekannten Zusatzes vom Endergebnisse.

Wilsing (Chem. Ind. 1886, 25) setzt zu der mittels Phenolphtaleïn genau neutralisirten Lösung eines Sulfates, die in einer Porzellanschale kocht, eine 4proc. $BaCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt, etwas Phenolphtaleïn und titrirt mit 2proc. Sodalösung auf roth. Die verbrauchte Soda ist das Maass für den verbrauchten Ueberschuss an Chlorbaryum.

Fig. 98.

Ueber die ähnliche Methode von Carl Mohr u. A. vgl. Mohr-Classen 7. Aufl., S. 150 u. 151. Eine verbesserte Methode der Art beschrieb Knöfler, ebend. S. 154 (Liebig's Ann. **230**, 360).

Andrews (Chem. Zg. Rep. 1889, 39) fällt in einer kochenden Lösung die Sulfate der Schwefelsäure durch einen Ueberschuss einer salzsauren Lösung von Baryumchromat; den Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt man im Kochen durch Zusatz von Ammoniak oder Kreide fort, filtrirt, wäscht heiss aus, kühlt das Filtrat (welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält) ab, setzt koncentrirte Salzsäure hinzu, dann Jodkalium und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Nach Reuter (Chem. Zg. 1898, 357) soll man nur 5 ccm koncentrirte Salzsäure zusetzen, nach Zusatz des KJ 5 Minuten waschen, das Becherglas inzwischen bedeckt halten und einen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Flüssigkeit leiten. (Die dort angegebenen Beleganalysen zeigen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit.)

Marboutin und Moulinié (Ch. Cbl. 1898, I, 218) beschreiben ein ähnliches Verfahren, das genau äquivalente Lösungen von $BaCl_2$ und K_2CrO_4 erfordert. Man fällt die Schwefelsäure in saurer Lösung durch überschüssiges Chlorbaryum, schlägt das nicht verbundene $BaCl_2$ durch überschüssige Lösung von Kaliumchromat nieder und misst den Ueberschuss des letzteren durch Arsen- und Jodlösung. Fast genau dasselbe empfiehlt Telle (ebend. S. 793). Es verwendet 1. eine Lösung, welche 12,20 g $BaCl_2$, $2H_2O$ im Liter enthält (= 4 g SO_3), 2. eine dieser äqui-

valente Lösung von 7,358 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter, 3. eine Lösung von 38 g Natriumthiosulfat im Liter, 4. eine 10proc. Jodkaliumlösung. Man versetzt 10 ccm der Lösung No. 2 mit 5 ccm der Lösung No. 4, destillirtem Wasser und überschüssiger Salzsäure und titrirt das freigemachte Jod mit der Lösung No. 3 zurück, wodurch man der Chromlösung entsprechenden Titer der Thiosulfatlösung erhält. 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ (294,34) setzt 6 Mol. Jod in Freiheit und entspricht daher 6×248 Thiosulfat oder 2×244 Ba Cl_2, $2 H_2O$ (nach der Reaktion $2 BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 2 NH_3 + H_2O = 2 BaCrO_4 + 2 KCl + 2 NH_4Cl$).

Grossmann (Chem. News **41**, 114; Berl. Ber. **13**, 824) setzt die neutrale Lösung der Sulfate mit Barythydrat um, filtrirt die Hälfte ab, fällt den Ueberschuss von Baryt mit Kohlensäure aus, kocht auf, lässt erkalten, verdünnt auf 500 ccm, entnimmt die Hälfte der klaren Flüssigkeit und titrirt mit Normalsäure aus. Bei Anwendung von $^1/_2$ Aeq. $Na_2SO_4 = 3{,}545$ g entspricht die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure $\times 8$ dem Gehalt an Na_2SO_4 in Procent; doch muss man davon zur Korrektur für das Volum des Barytniederschlags 0,4 Proc. abziehen. Schliesslich bleibt aber noch ein konstanter Verlust von 1,3 Proc., dessen Ursache nicht aufgefunden werden konnte, und den man ebenfalls in Rechnung ziehen muss (was die Verwendung dieses Verfahrens für irgend genauere Zwecke ausschliesst).

3. ***Arsen.*** Die Bestimmung desselben im Schwefelkies ist etwas umständlich und wird deshalb nicht so häufig in Fabriken ausgeführt, als ihre Wichtigkeit es verdiente. Das Arsen geht nicht nur in die Schwefelsäure, sondern z. B. auch in die Salzsäure über und kann hier und in vielen anderen Fällen grossen Schaden thun. Die zu seiner Bestimmung angewendeten Methoden geben leider recht von einander abweichende Resultate.

Die Methode des „Taschenbuches für Sodafabrikation“ ist die von Reich, modificirt von Mc Cay. Man schliesst 0,5 g Schwefelkies mit concentrirter Salpetersäure in einem Porzellantiegel auf, dampft die freie Säure ab, aber nicht bis zur Trockne, setzt 4 g Soda zu, trocknet auf dem Sandbade vollkommen ein, setzt 4 g Salpeter zu und erhitzt, bis die Masse 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heissem Wasser aus, säuert die filtrirte Lösung mit wenig Salpetersäure an, erhitzt längere Zeit zur Austreibung aller CO_2, setzt Silbernitrat zu und neutralisirt sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der Niederschlag, welcher alles Arsen als Ag_3AsO_4 enthält, wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und entweder das Silber nach Volhard durch Titriren mit Rhodanammonium bestimmt oder aber die Lösung in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. 1 Th. $Ag_3AsO_4 = 0{,}1678$ As: oder 1 Th. $Ag = 0{,}2315$ As.

Andere Methoden geben hiervon ziemlich stark abweichende Resultate.

Blattner und Brasseur[1]) citiren einen Fall, in dem verschiedene Chemiker zwischen 0,19—0,57, bei einem anderen Falle zwischen 0,05 und 0,39 Proc. As fanden, und es liessen sich aus der Literatur noch grössere Abweichungen nachweisen. Sie empfehlen folgende Methoden:

1. Nasse Aufschliessung. Hierbei kann man bis 10 g Kies anwenden, den man mit einem Königswasser aus 125 ccm Salpetersäure von 40° B., 250 ccm Salzsäure von 20—22° B. und 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz in einem Literkolben behandelt, unter gelinder Erwärmung. Man treibt die Salpetersäure grösstentheils durch Salzsäure aus; da alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so verliert man kein $AsCl_3$ (?). Man setzt 100 ccm Wasser zu, lässt abkühlen, filtrirt, setzt Ammoniak zu, bis ein wenig Eisenhydroxyd ausfällt, leitet in der Kälte Schwefligsäuregas bis zur völligen Reduktion zu Eisenoxydulverbindungen ein, vertreibt die überschüssige SO_2 durch Erwärmen, lässt auf 60—70° abkühlen, schlägt das Arsen durch 6—7stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff nieder, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit HCl- und H_2S-haltigem Wasser, bis kein Eisen mehr vorhanden ist, alsdann mit reinem Wasser, löst den Niederschlag nach Durchstossen des Filters in Ammoniumkarbonat, filtrirt diese Lösung, erwärmt sie nach starkem Ansäuern mit Salzsäure auf 50—70°, schlägt das As_2S_3 durch einstündiges Einleiten von H_2S nieder und bestimmt darin das Arsen entweder als arsensaure Ammoniak-Magnesia oder als Silberarseniat. Für den ersteren Zweck löst man den Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit, verdampft im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit 10 ccm Salpetersäure auf, dampft ein wenig ein, macht ammoniakalisch, setzt ein wenig Alkohol, dann die Magnesiamischung zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag auf einem aschenfreien Filter, wäscht mit einer Lösung von 1 Salmiakgeist und 1 Alkohol in 3 Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag, getrennt vom Filter, das man besonders unter Zusatz von ein wenig Ammoniumnitrat verbrennt. 100 Th. der $As_2Mg_2O_7$ entspricht 48,40 Th. As.

2. Trockene Aufschliessung. Man mischt 2 g Kies mit 10 bis 12 g eines Gemisches von $^1/_2$ Salpeter und $^1/_2$ Soda in einem 30 ccm haltenden Platintiegel, bedeckt nach Durchmischen mittels eines Platindrahtes mit 2 g der Salzmischung, deckt den Tiegel zu und erhitzt denselben durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme. Nach beendigter Reaktion lässt man abkühlen, schüttet den Tiegelinhalt in 70 ccm kochendes Wasser, lässt ihn vollständig zergehen, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser

[1]) Bull. de la soc. chim. du Nord de la France 1897, p. 13.

aus. Alles Arsen ist nun im Filtrat als Arseniat. Man säuert mit Salpetersäure an, bringt zum Kochen, lässt abkühlen, neutralisirt genau mit NH_3, setzt einen Tropfen Salpetersäure zu und neutralisirt wieder, bis ein Tropfen auf rothem Lackmuspapier erst nach einigen Sekunden Bläuung hervorbringt. Nun setzt man tropfenweis Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ag_3AsO_4 auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, löst das arsensaure Silber auf dem Filter in sehr verdünnter Salpetersäure auf, setzt als Indikator 5 ccm einer schwefelsauer-salpetersauren Eisenlösung zu und titrirt mit $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung. Jedes ccm der Lösung zeigt 0,0025 g Arsen an. Diese Methode ist sehr schnell auszuführen und giebt sehr gute, mit der ersten übereinstimmende Resultate, auch übereinstimmend mit derjenigen von Clark bei der man mit einem Gemisch von Magnesia und Aetznatron aufschliesst. (Wir würden die zweite Methode von Blattner und Brasseur der ersten schon darum vorziehen, weil bei dieser doch eine Verflüchtigung von $AsCl_3$ vorkommen kann.)

Schliesslich seien hier noch 2 Verfahren von Clark[1]) mitgetheilt.

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von calcinirter Magnesia und reinem Aetznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch calcinirter Magnesia und Aetznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mässigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtrirt man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat, oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Kupellation nach Richter bestimmt wird.

Das Verfahren giebt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dasselbe auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des feingepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mässigen Bunsenflamme eine Stunde

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 352.

lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schliesslich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Ueberschuss des in starker Salzsäure gelösten Reduktionsmittels eingeführt. Zur Reduktion benutzt man Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz giebt und wenigstens eben so gut reducirt wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Der Flascheninhalt wird nun langsam eine Stunde lang in Wasser destillirt, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder $^1/_2$ Stunde lang destillirt. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indess ist anzurathen, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titrirt.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgend eine andere Methode. Es lässt sich auch vortheilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Nach H. Fresenius[1]) bietet die Schmelzmethode gegenüber der direkten Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vortheile.

Die von Kühn und Säger[2]) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

4. ***Kupfer.*** Wir geben hier zunächst nach dem „Taschenbuch für Sodafabrikation", das in der Duisburger Kupferhütte ausgearbeitete, dort zum ersten Male veröffentlichte Verfahren. Von dem pulverisirten und bei 100° getrockneten Kies werden 5 g in einem schräg gestellten Erlenmeyer-Kolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird der Kolben erhitzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1888, 34.
[2]) Ber. 1890, 1798.

aufgelöst, zur Entfernung von Arsen und Reduktion des Eisenchlorids unterphosphorigsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 aufgelöst in 5 ccm Wasser) zugegeben und einige Zeit gekocht. Man setzt nun einen Ueberschuss von koncentrirter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heissen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stösst das Filter mit einem Glasstabe durch, spritzt den Niederschlag in das Fällungsgefäss zurück, bringt die noch am Filter haftenden Schwefelmetalle, sowie die Hauptmenge des Niederschlags durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens im Dampfbade zur Trockniss ein. Man nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisirt mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtrirt man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3—8 ccm Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Proc. Cu wird 0,01 Pro. für Bi und Sb abgezogen.

Nahnsen[1]) bestimmt das Kupfer in den Pyriten folgendermaassen: Von dem recht fein pulverisirten, nochmals getrockneten Kies werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Theilen Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man lässt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr kondensirte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salztheile sich auszuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Uebung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtrirt und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittels eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von

[1]) Chem. Ztg. 1887, 692.

Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint.

Den auf dem Filter befindlichen Theil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heissem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heissem Wasser, lässt an warmem Orte klären, filtrirt die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heissem Wasser aus. Spuren von Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften, — dieselben betrugen in 2 Fällen 0,02 Proc. vom Kies — zieht man durch heisses Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Kadmium oder Wismuth, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalte der Pyrite von 3—5 Proc. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

5. ***Blei*** bleibt im Rückstande von der nach S. 245 mit Königswasser gemachten Aufschliessung in Form von Sulfat. Man extrahirt dieses aus dem Rückstande durch Erwärmen mit einer koncentrirten Lösung von Ammoniumacetat, dampft die Lösung unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure ein, schliesslich in einem Porzellanschälchen oder -Tiegel, trocknet und glüht. 1 Th. $PbSO_4 = 0{,}6832$ Pb.

6. ***Zink***[1]) wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist. Die S. 256 bei „Zinkblende" beschriebene Schaffner'sche Methode muss hier wegen des Vorwaltens von Eisen durch Gewichtsanalyse ersetzt werden. Man löst 1 g Kies nach S. 245 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in ca. 5 ccm koncentrirter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, fällt beim Vorhandensein von aus saurer Lösung fällbaren Metallen diese durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt, verjagt aus dem Filtrat den H_2S durch Kochen und oxydirt mit etwas Königswasser.

[1]) Nach Angaben von V. Hassreidter und E. Prost.

Nach dem Erkalten versetzt man mit Ammoniumkarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, dann mit Ammoniumacetat, kocht kurze Zeit und filtrirt. Das gefällte basische Ferriacetat, welches zinkhaltig ist, wird in Salzsäure gelöst und wieder wie oben gefällt, und dies wird so lange wiederholt, als noch im Filtrate Zink nachzuweisen ist. Die vereinigten Filtrate koncentrirt man nöthigenfalls, fällt das Zink in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, lässt 24 Stunden stehen, giesst das Klare ab, filtrirt und wäscht das ZnS aus, löst es mit dem Filter in verdünnter Salzsäure, kocht den H_2S weg, filtrirt, fällt mit Natriumkarbonat, wäscht das $ZnCO_3$ aus, trocknet und verwandelt durch Glühen in ZnO, wovon 1 Th. = 0,80247 Zn. Für ganz genaue Bestimmungen muss ein etwaiger Gehalt des Zinkoxyds an SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestimmt und abgezogen werden, was selten nöthig sein wird.

Mayer und Lösekann haben eine Methode zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat ausgearbeitet (Chem. Ztg. 1886, 729).

7. ***Kohlensaure Erden*** werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets gering ist, so bestimmt man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust u. dgl., sondern direkt nach Austreibung mittels starker Säuren entweder dem Gewichte nach, durch Auffangen in Natronkalk, unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit, überschüssiger Säure u. s. w., in den Apparaten von Fresenius (quant. Anal. I, 449) oder Classen (Mohr's Titrirmethoden, 7. Aufl., S. 641); oder aber schneller und sicherer dem Volumen nach in dem Apparat von Lunge und Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 229), der S. 142 ff. beschrieben und abgebildet ist.

IV. Zinkblende.

1. ***Gesammtschwefel.*** Man übergiesst 0,5 g des aufs Feinste gepulverten Musters mit etwa 20 ccm eines Gemisches von 3 Th. koncentrirter Salpetersäure + 1 Th. koncentrirter Salzsäure oder aber mit Brom gesättigter Salzsäure, lässt über Nacht bedeckt stehen, dampft bis fast zur Trockne ab, setzt einige ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtrirt heiss und fällt mit Chlorbaryum; bei grösseren Mengen von Eisen nach Entfernung desselben durch Ammoniak S. 245.

2. ***Zink*** (nach der heute in den Zinkhütten angewendeten Abänderung der Schaffner'schen Methode[1]). Man behandelt 2,5 g bei 100° getrockneter und fein gepulverter Blende in einem ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 12 ccm rauchender Salpetersäure,

[1]) Nach Mittheilungen von V. Hassreidter und E. Prost.

erst kalt, dann unter schwachem Erwärmen bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe, setzt 20—25 ccm koncentrirter Salzsäure zu, dampft auf dem Sandbade zur Trockniss ein, nimmt in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf, erwärmt, bis sich so viel wie möglich gelöst hat, fügt noch 50—60 ccm Wasser zu und erwärmt auf 60—70°, bis alles ausser Gangart und ausgeschiedenem Schwefel gelöst ist. Nun leitet man einen mässigen Strom Schwefelwasserstoff ein und setzt unter beständigem Umschwenken nach und nach 50—100 ccm kaltes Wasser zu, bis alles Blei und Kadmium gefällt ist, was man daran erkennt, dass die aufsteigenden Gasblasen durchsichtig geworden sind. Uebermässiges Verdünnen und allzulanges Einleiten von H_2S ist zu vermeiden. Man filtrirt und wäscht mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt ist, aus, bis ein ablaufender Tropfen keine Reaktion mit Schwefelammonium auf Zink giebt. Filtrat sammt Waschwässern (zusammen etwa 300 ccm) wird zur Austreibung von H_2S gekocht (Kontrole mit Bleipapier) und das Eisenoxydul durch Zusatz von 5 ccm koncentrirter Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure höher oxydirt. Nach theilweisem Erkalten füllt man die Lösung in einen $^1/_2$ Liter-Kolben, fügt 100 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,9—0,91 und 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak zu, schwenkt tüchtig um und lässt erkalten.

Mittlerweile bereitet man eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalt, den „Titer", indem man eine dem Zinkgehalt des Erzes annähernd entsprechende Menge chemisch reinen Zinks in einem $^1/_2$ Liter-Kolben in 5 ccm Salpetersäure + 20 ccm Salzsäure löst, mit ca. 250 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zusetzt, umschwenkt und bis zum Erkalten stehen lässt. (Bei Gegenwart von Mangan setzt man vor dem Ammoniak 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd zu.) Nach vollständigem Erkalten füllt man beide Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und filtrirt die das Erz enthaltende Lösung durch ein trockenes Faltenfilter. Zur Titrirung pipettirt man von der Erzlösung und dem „Titer" je 100 ccm heraus, lässt in dickwandige Cylinder, sogenannte Batteriegläser, laufen und verdünnt mit je 200 ccm Wasser. Als Titrirflüssigkeit dient eine koncentrirte Lösung von käuflichem krystallisirten Schwefelnatrium, welche mit dem 10—20fachen Volum Wasser versetzt ist und pro ccm 0,005—0,010 g Zink anzeigt. Man lässt sie aus zwei nebeneinanderstehenden 50 ccm-Büretten abwechselnd in beide Lösungen fliessen, und zwar zuerst 2—3 ccm weniger als nöthig, rührt um und setzt mittels dünner Glasstäbe gleichzeitig einen Tropfen von jeder Lösung auf einen Streifen empfindlichen Bleipapieres. Nach 15—20 Sekunden langer Einwirkung bläst man die Tropfen mittels einer kleinen Spritzflasche ab und fährt

mit dem Schwefelnatriumzusatze fort, bis beide Tropfen nach gleichlanger Einwirkung eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Bräunung von gleicher Intensität erzeugt haben. Hat man zu viel Flüssigkeit für das Tüpfeln verbraucht, so wiederholt man den Versuch noch 1—2mal: jedenfalls muss die Endreaktion in beiden Gläsern gleichmässig auftreten und auf 0,05 ccm abgelesen werden.

Wenn man die als „Titer" abgewogene Menge von reinem Zink mit a, die für 100 ccm des „Titers" verbrauchten ccm Schwefelnatriumlösung mit b, die zur Titrirung von 100 ccm der Erzlösung (= 0,5 g Erz) verbrauchten ccm mit c bezeichnet, so zeigt der Ausdruck: $\frac{40\,a\,c}{b}$ den Procentgehalt des Erzes an Zink an.

Für ganz genaue Bestimmungen setzt man dem „Titer" eine dem Eisengehalt des Erzes entsprechende Menge Eisenchlorid zu, um dem Einwande zu begegnen, dass das Eisenhydroxyd etwas Zink mitgerissen haben könne.

Fr. Meyer (Zeitschr. angew. Chem. 1894, 391) schliesst 0,5 g des Erzes in einer gewöhnlichen Kochflasche mit 10 ccm Königswasser ($2\,HCl : 1\,HNO_3$) erst kalt, denn in der Wärme auf, verjagt die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 2) auf, dampft zur Fällung des Bleies die Lösung bis zur Entwickelung von dicken, weissen Dämpfen ein, lässt erkalten, verdünnt mit 60—80 ccm heissen Wassers, fällt Cu, Cd etc. durch 10 ccm Natriumthiosulfatlösung (1:8), kocht, bis die Flüssigkeit fast klar ist, filtrirt die Gangart, $PbSO_4$ etc. ab, kocht das Filtrat mit 5 ccm Salpetersäure, bis der Schwefel sich zusammenballt, fällt durch 30 ccm Ammoniak (22° B.) Eisen und Thonerde und, wenn fast erkaltet, durch 20 ccm Bromwasser das Mangan. Nach einigem Stehen treibt man das Brom durch Kochen aus, filtrirt in ein Batterieglas, wäscht Kolben und Filter theilweise aus, löst das auf dem Filter Gebliebene durch 5 ccm Königswasser in den Kolben zurück, fällt wie vorher Eisen, Thonerde und Mangan durch 20 ccm Ammoniak und 20 ccm Bromwasser, fügt das Filtrat zu dem vorigen und bringt alles auf 500 ccm. Man lässt über Nacht stehen und titrirt dann aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette mit Schwefelnatrium, von der 1 ccm etwa 0,01 g Zink entspricht. Die Titerstellung und Titrirung der Probe selbst erfolgt wie oben bei Hassreidter und Prost.

Jensch (Zeitschr. angew. Chem. 1894, 155) macht darauf aufmerksam, dass bisweilen silikathaltige Blenden vorkommen, die den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden hartnäckig widerstehen.

3. ***Blei.*** Die nach No. 2 gefällten Schwefelmetalle werden, wenn nöthig, mit ziemlich koncentrirter Schwefelnatriumlösung digerirt; man verdünnt, filtrirt, wäscht aus, löst den Rückstand sammt Filter in ver-

dünnter Salpetersäure, filtrirt, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ein und bestimmt das Blei als Sulfat. 1 Th. $PbSO_4 = 0{,}6832$ Pb.

4. ***Kalk und Magnesia*** werden bestimmt, weil sie beim Rösten Schwefel binden. Man digerirt 2—5 g Blende mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) unter Erwärmen, dekantirt, wiederholt dies 1—2mal, wäscht den Rückstand aus, befreit die Filtrate durch Kochen von Schwefelwasserstoff, oxydirt mit Bromwasser, fällt mit kohlensäurefreiem Ammoniak und fällt aus dem Filtrat in bekannter Weise erst durch Ammoniumoxalat den Kalk (zu wägen nach heftigem Glühen als CaO) und aus dem Filtrat hiervon durch Ammoniumphosphat die Magnesia (vgl. III B No. 6).

5. ***Arsen*** wie oben S. 250.

6. ***Kohlensäure*** kann wie im Schwefelkies, S. 256, bestimmt werden. Diese Bestimmung ist selbst neben derjenigen von CaO und MgO noch von Interesse, da die Blende zuweilen Spatheisenstein und Galmei enthält.

7. ***Verwerthbarer Schwefel.*** Man zieht von dem in E 1 gefundenen Gesammtschwefel ab:

Für	1	Th.	in	No.	3	gefundenes	Pb:	0,1546 Th.
-	1	-	-	-	4	-	CaO:	0,5715 -
-	1	-	-	-	4	-	MgO:	0,800 -

Der Rest zeigt den für die Schwefelsäurefabrikation verwerthbaren Schwefel an (derjenige des Schwerspaths etc. bleibt schon im Auflösungsrückstande).

Betriebskontrole.

Bei der Erzeugung der schwefligen Säure muss man achten auf die möglichst vollständige Ausnutzung des Rohmaterials und auf die richtige Zufuhr von Luft. Die letztere wird ausschliesslich durch Untersuchung der Röstgase kontrolirt; Zugmesser finden hier wohl selten Anwendung, während sie weiterhin, da wo die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure beginnt, sehr wichtig werden können.

I. Röstrückstand (Abbrände).

a) Bei ***Rohschwefel*** wird eine Untersuchung kaum nöthig sein, weil die geringe Menge der Asche es schon äusserlich erkennen lässt, ob die Verbrennung vollständig war oder nicht. Eventuell untersucht man durch Glühen in einem Porzellanschälchen oder auch durch Oxydation mit Königswasser.

b) ***Gasschwefel.*** Hier bleibt eine grössere Menge von Eisenoxyd, oft auch von Kalk etc. im Rückstande. Wegen des letzteren hat eine Bestimmung des Gesammtschwefels keinen Zweck. Hier kann man nur wieder nach dem S. 242 und 247 angegebenen Methoden den nutzbaren Schwefel bestimmen.

c) ***Schwefelkies.*** In den Abbränden von Schwefelkies kann Schwefel als Sulfid oder Sulfat vorhanden sein. Bei den blei- oder zinkhaltigen Kiesen ist eine vollständige Zerstörung der Sulfate im Pyritofen nicht möglich; bei den kupferhaltigen wird sie wegen der späteren Verarbeitung der Rückstände durch chlorirende Röstung gar nicht gewünscht. In diesen Fällen dürfen die Abbrände je nach den Umständen 3—5 Proc., ja bei gemischten Kiesen noch mehr Schwefel enthalten, während man bei reinen Eisenkiesen unter 1 Proc. herabkommen kann, wenigstens bei Feinkies.

In den Abbränden wird in der Regel nur der Gesammtschwefel bestimmt, bei kupferhaltigen öfters das Kupfer, seltener das Eisen.

Bestimmung des Schwefels. Hier wird selten die nasse Aufschliessung (S. 245) angewendet, theils, weil sie umständlicher und langwieriger als bei frischem Kies ist, theils weil in diesem Falle keine so grosse Genauigkeit erforderlich ist und schnell zum Ziele führende trockene Methoden am Platze sind (S. 247). Jedoch auch von diesen sind manche gar zu unzuverlässig oder auch nicht genügend bequem. Das gilt z. B. von der Methode von Pelouze und von Kolb's Methode des Glühens mit Soda und Kupferoxyd (Lunge, Sodaind., 2. Aufl., I, 51).

Böckmann verfährt wie folgt:

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, dass man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und grosse mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Korridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden grossen Kisten entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem grossen eisernen Mörser zerstossen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrat unter Zuhülfenahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfühlbaren feinen Pulver verwandelt.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinst gepulverten Kiesabbrände, mischt dieselben in einer grossen Platinschale

mit ca. 25 g des Gemisches von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali mit Hülfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handheisse Schmelze wird mit heissem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung sammt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fliessendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^{1}/_{10}$ der Flüssigkeit mittels Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtrirt. Das geringe Volumen des unlöslichen Theiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd etc.) kann hierbei ausser Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Weit schneller als diese Methode von Böckmann arbeitet diejenige von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 305), die aber in ihrer ursprünglichen Form kaum brauchbar ist, weil es fast unmöglich ist, das Durchgehen von feinst vertheiltem Eisenoxyd durch das Filter zu verhüten, was die Erkennung der Endreaktion beim Titriren hindert. Dieser Uebelstand wird ganz vermieden durch die von Lunge (Zeitschr. angew. Chem. 1892, 447) eingeführte Abänderung, wodurch diese Methode sehr bequem, schnell und bis auf 0,2 Proc. zuverlässig geworden ist. Sie besteht in Folgendem:

Genau 2 g Natriumbikarbonat von bekanntem alkalimetrischen Titer werden in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,200 g der gepulverten Abbrände gemischt, 10 Minuten über einer kleinen Gasflamme erhitzt, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, wieder umgerührt, 15 Minuten über einer stärkeren Flamme, aber nicht bis zum Schmelzen, erhitzt. Der Tiegel muss während des Erhitzens bedeckt sein und darf während dieser Zeit nicht darin umgerührt werden, da sonst Substanz durch den Gasstrom weggeführt werden kann. Dann wird der Inhalt des Tiegels in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, 10 Minuten lang gekocht unter Zusatz von koncentrirter Kochsalzlösung (ohne diese Maassregel ist es zu schwierig zu vermeiden, dass später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), dann das Unlösliche abfiltrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes ccm 0.053 g $Na_2CO_3 = 0{,}016$ S anzeigt) titrirt. Wenn 2 g Bikarbonat a ccm und die Lösung beim Rücktitriren b ccm der Salzsäure braucht, so ist der Procentgehalt an Schwefel $= \frac{a-b}{2}$.

Bei hohem Zinkgehalt im Schwefelkies ist diese Methode nicht anwendbar.

Das hier zu verwendende Kochsalz muss völlig rein sein, d. h.

nicht nur ganz neutral reagiren, sondern auch kein Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthalten, wodurch natürlich eine entsprechende Menge Soda absorbirt werden würde.

Uebrigens bestimmt die Duisburger Kupferhütte den Schwefel in Abbränden nach demselben Verfahren wie im Kies (S. 245), löst aber die Substanz in Salpetersäure mit nur wenigen Tropfen Salzsäure, da bei Anwendung von mehr Salzsäure zuweilen Schwefelwasserstoff entweicht.

Das Kupfer bestimmt sie wie auf S. 253 beschrieben; doch wird die Auflösung von 1 g der Probe durch Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bestimmt und wird hier von dem elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer kein Abzug für Wismuth und Antimon gemacht. Vergl. auch das Verfahren von Fresenius (Zeitschr. anal. Ch. 1877, 338).

Eisen. Man bringt es durch anhaltendes Erwärmen von 0,5 g Abbränden mit koncentrirter Salzsäure in Lösung, reducirt die kochende Lösung durch eisenfreies Zink oder bequemer durch Zinnchlorür, dessen Ueberschuss durch etwas Lösung von Quecksilberchlorid weggenommen wird, und giesst die so erhaltene Lösung von Eisenchlorür in 0,5 l Wasser, welches man mit ca. 2 g Mangansulfat versetzt und durch 1—2 Tropfen Chamäleonlösung eben geröthet hat. Der Eisengehalt wird nun durch Austitriren mit $^1/_{10}$ normaler Chamäleonlösung bestimmt, von welcher jedes ccm 0,0056 g oder bei 0,5 g Abbränden je 1,12 Proc. Fe anzeigt.

d) ***Zinkblende.*** Bei Abbränden von dieser ist das Verfahren von Watson-Lunge (S. 261) nicht anwendbar, wie viele Versuche in Lunge's Laboratorium gezeigt haben. Man muss also hier den Schwefel gewichtsanalytisch bestimmen. Dazu verfährt man wie bei der Rohblende (S. 256), kann aber für die tägliche Kontrole der Röstöfen die Fällung des Eisens mit Ammoniak auslassen. Als rohe Probe in der Hütte selbst erwärmt der Meister das Röstgut mit 10 ccm Salzsäure (1 : 2) in einem Kölbchen, in dessen Hals er ein mit neutraler oder schwach alkalischer Bleiacetatlösung durchfeuchtetes Papierstreifchen hält, und beurtheilt an dem Grade der Bräunung den Röstungsgrad der Post (Meyer, Zeitschr. angew. Chem. 1894, 392).

Ausser dem an Blei, Kalk, Magnesia, Baryt gebundenen Schwefel gestatten die Zinkhütten meist noch ein Maximum von 1 Proc. an Zink gebundenen Schwefels.

Das Zink wird nach S. 256 f. bestimmt.

II. Untersuchung der Röstgase.

Diese Untersuchung wurde früher nur auf die Ermittelung der Volumprocente von Schwefeldioxyd ausgedehnt, wozu allgemein die Methode von Reich[1]) in Anwendung kommt, meist .allerdings wohl mit Benutzung des dafür von Lunge angegebenen einfachen Apparates (s. u.).

Es hat sich aber gezeigt, dass die Röstgase stets Schwefeltrioxyd enthalten, welches durch jene Probe nicht angezeigt wird, und welches entweder nützlich (wie bei der Schwefelsäurefabrikation) oder schädlich (bei der Darstellung von Sulfitlauge für die Cellulosefabrikation) sein kann. Die Menge des SO_3 kann bis 10 Proc. des Schwefelgehaltes der Röstgase ansteigen. Wenn man nur die SO_2 bestimmt, kann man zu ganz falschen Schlüssen auf die Beschaffenheit der Gase kommen (wie schon früher F. Fischer, Dingler's Journ. 258, 28, auf anderem Wege nachgewiesen hatte). Lunge hat daher vorgeschlagen (Zeitschr. angew. Chem. 1890, 563), den Gehalt der Röstgase an Gesammtsäure zu bestimmen, d. h. $SO_2 + SO_3$, indem man die Gase statt durch Jodlösung durch mit Phenolphtaleïn versetzte Natronlauge leitet, bis Entfärbung eingetreten ist. Ein anderer Indikator ist hier nicht zulässig, weil nur das Phenolphtaleïn auf SO_2 und SO_3 ganz gleichförmig bis zur Bildung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 einwirkt (S. 71 u. 76). Für die Bedürfnisse der Schwefelsäurefabrikation genügt meist die Lunge'sche Probe; daneben mag man nach Belieben auch die Reich'sche anwenden. Beide nebeneinander sind anzuwenden für die zur Darstellung von Sulfitlaugen zu verwendenden Gase, sowie für den Fall, dass man aus Röstgasen SO_3 darstellt und den Rest von SO_2 in Bleikammern verarbeitet.

a) ***Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich.*** Man saugt das Röstgas mittels eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl von Kubikcentimetern Jodlösung und mit Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Messcylinder aufgefangenen, dem nicht absorbirten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbirten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprocenten SO_2.

Die Einrichtung des (von Lunge modificirten) Reich'schen Apparates geht aus Fig. 99 hervor. Flasche *A* hat etwa 200 ccm, Flasche *B*

[1]) F. Reich: „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858." Separatabdruck aus Bg. u. H. Z.; ferner in: Winkler, Industriegase II, 350; Lunge, Sodaind. 2. Aufl. I, 296.

1 Liter Inhalt. Man füllt zunächst *A* nach Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa zum vierten Theil mit destillirtem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbikarbonat[1]) und so viel Jodlösung zu, dass sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zwecke dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. Man schliesst zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfliessen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muss unbedingt für dichten Schluss gesorgt werden.

Nunmehr muss man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schliesst man Hahn *i* und giesst durch die Oeffnung *d* 10 ccm Zehntelnormaljodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muss nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zwecke vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist.

Nun schliesst man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Messcylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der einen Hand Quetschhahn *i* und schwenkt mit der anderen Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schliesst man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

Die Berechnung ist folgende. Da der Process nach der Gleichung

$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4H_2$$

verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (= 0,127 g J) 0,032 g SO_2. Die Rechnung ergiebt, dass diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 11,14 ccm SO_2 bei 0^0 und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbirbaren Gases. Im Ganzen wurden demnach 128 + 11,14 =

---

[1]) Dies erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Reaktion vor.

Fig. 99.

139,14 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprocente SO_2:

$$\frac{11{,}14 \times 100}{139{,}14} = 8 \text{ Proc.}$$

Folgende Tabelle lässt diese Berechnung vermeiden:

Kubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2	Kubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Hierbei ist keine Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genommen; will man diese beobachten, so reducirt man das abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm (z. B. nach den Tabellen No. VI bis VIII) und sucht es dann in obiger Tabelle auf. (Die Addition der 11 ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.)

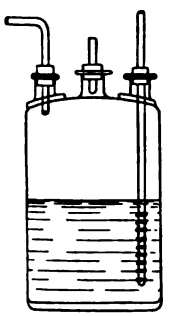
Die Reich'sche Methode ist selbstverständlich nur bei Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffsäuren anwendbar. Man könnte sie nicht zur Bestimmung des SO_2-Gehaltes der aus dem Kammersysteme austretenden Gase anwenden, da die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder oxydirt würde.

b) ***Bestimmung der Gesammtsäure*** ($SO_2 + SO_3$) ***nach Lunge.*** Hierzu dient derselbe Apparat, in welchem aber die Absorptionsflasche am besten mit einem Gaseintrittsrohre versehen ist, welches unten geschlossen und in dem unterhalb der Flüssigkeit befindlichen Theile mit vielen kleinen Oeffnungen versehen ist, um den Gasstrom zu zertheilen (Fig. 100). Die Gase werden durch eine mit Phenolphtaleïn gefärbte Zehntel-Normalnatronlauge unter fortwährendem Schütteln der Flasche so lange durchgeleitet, bis die Farbe eben verschwunden ist. Die Gesammtsäure wird meist als SO_2 berechnet, wozu die unter a gegebene Tabelle benutzt werden kann. (Nähere Beschreibung und Belege bei Lunge, Zeitschr. f. angew. Ch. 1890, 563.)

In beiden Fällen (a und b) kann unter Umständen durch arsenige Säure, die sich im Absaugerohr ansammelt, ein Fehler begangen werden, gegen den man sich durch Filtriren des Gases durch Asbest schützen kann.

Die von Lunge nicht nur für diesen Zweck, sondern auch für die Reich'sche Probe benutzte Absorptionsflasche zeigt Fig. 100. Bei seinen Versuchen fasste sie 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $^1/_2$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen u. s. f. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln nothwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weissen Unterlage bedient.

Fig. 100.



Im englischen Inspektionsberichte für Sodafabriken No. 34 (1897) S. 22 ist eine Absorptionsflasche beschrieben, welche auch für die schlimmsten Fälle, nämlich bei der Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet und die des Zusammenhanges wegen hier beschrieben werden möge, obwohl sie wegen der Anwendung von Kautschuk für Jodlösung gar nicht brauchbar ist; wohl aber für die Lunge'sche Probe S. 266, für Salzsäuregase und viele andere Fälle. Das Gas tritt (Fig. 101, welche $^1/_2$ Naturgrösse besitzt) durch das unten geschlossene, 8 mm weite, unten mit einigen kleinen Löchern versehene Rohr *a* zunächst in ein unten offenes Kugelrohr *b*, dessen obere Kugel mit kleinen Abschnitten eines Kautschukröhrchens angefüllt ist. Diese Kautschukringe werden durch den Gasstrom in Bewegung erhalten und das Gas wird dadurch in gründlichste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht. Es kommt hierbei auf die richtigen Abmessungen an. Die untere Oeffnung von *b* hat einen Durchmesser von 6 mm, die untere Kugel einen solchen von 15 mm, die obere einen solchen von 18 mm; die obere Mündung, durch welche das Rohr *a* hindurchgeht, ist 13 mm weit. Aus *b* tritt das Gas in die Flüssigkeit durch einige kleine Löcher und schliesslich aus der Flasche durch ein unten

Fig. 101.

verengertes, oben cylindrisch erweitertes Rohr *c* aus; der untere, engere Theil ist ebenfalls mit Kautschukringen, der weitere obere Theil mit Glaswolle gefüllt. Bei der Verwendung zur Absorption von Säuredämpfen wird das Ausgangsrohr mit durch Methylorange gefärbtem Wasser benetzt erhalten und dient dadurch als Index für die vollständige Absorption in der Flasche selbst.

Lunge (Zeitschr. angew. Chem. 1890, 567) hat die Anregung gemacht, den Gehalt der Röstgase an Säuren durch ihr specifisches Gewicht zu ermitteln, was man sogar zu einer kontinuirlichen graphischen Kontrole des Röstprocesses ausbilden könnte. Unterschiede von 1 Vol.-Proc. SO_2 würden sich in der zweiten, solche von 0,1 Proc. SO_2 in der dritten Decimale der Gasdichte zeigen. Man könnte dies vielleicht durch eine Umbildung der bekannten Lux'schen Gaswage erreichen, die freilich in ihrer jetzigen Gestalt nicht für die Behandlung von sauren Gasen geeignet ist, oder mit Hilfe des Verfahrens von Friedrich C. G. Müller zur Bestimmung von Gasdichten (ebend. 1890, 513). Dieser Vorschlag scheint aber bis jetzt nirgends zur Durchführung gelangt zu sein.

III. Endprodukt.

Als solches können in diesem Abschnitt betrachtet werden: erstens Lösungen von schwefliger Säure in Wasser, die wohl selten in den Handel kommen, aber doch als Zwischenprodukt in manchen Fabrikationen erzeugt werden, z. B. bei der Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd nach Schröder und Hänisch; zweitens flüssiges, wasserfreies Schwefeldioxyd; drittens die „Sulfitlauge" der Cellulosefabriken, d. h. eine Lösung von Calcium- oder Magnesiumsulfit in wässriger schwefliger Säure. mit mehr oder weniger Schwefelsäure.

Lösungen von schwefliger Säure in Wasser können, wenn sie rein sind, durch das specifische Gewicht untersucht werden, worüber Näheres in Lunge's Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 90. Wir geben hier nur die Tabelle von Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 503).

Spec. Gew.	Proc. SO_2	Spec. Gew.	Proc. SO_2
1,0051 bei 15,5°	0,99	1,0399 bei 15,5°	8,08
1,0102 - -	2,95	1,0438 - -	8,68
1,0148 - -	2,87	1,0492 - -	9,80
1,0204 - -	4,04	1,0541 - -	10,75
1,0252 - -	4,99	1,0597 bei 12,5°	11,65
1,0297 - -	5,89	1,0668 bei 11°	13,09
1,0353 - -	7,01		

Solche Lösungen können natürlich Verunreinigungen, namentlich Schwefelsäure, enthalten. Man kann sie darauf prüfen, indem man ihren Titer

einmal mit Jodlösung (nach S. 263), zweitens mit Normalnatron und Phenolphtaleïn nimmt, also ganz nach dem S. 266 für Gase beschriebenen Princip.

Genau in derselben Weise kann man flüssiges Schwefeldioxyd prüfen, das nach No. 62 der Papierzeitung von 1892 manchmal 20 Proc. Schwefelsäure enthalten soll.

Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds[1]):

	bei 0°	15°	30°	
Spec. Gewicht	1,434	1,391	1,349	
Dampfdruck .	1,5	2,7	4,5	Atmosph.

1 kg entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolum von 348 l.

Kritische Temperatur 155,4°.
Kritischer Druck 78,9°.
Siedpunkt bei 760 mm Druck — 10°.
Schmelzpunkt — 79°.

Transportbedingungen auf deutschen Eisenbahnen: Für 1 kg Füllung erforderlicher Gefässraum 0,8 l. Amtliche Prüfung des Transportcylinders auf 30 Atm. Druck; Druckprobe jedes Jahr zu wiederholen.

Bei den Sulfitlaugen kommt es wesentlich auf den Gesammtgehalt an SO_2 an, den man durch Einlaufen in $^1/_{10}$ N.-Jodlösung nach S. 108 bestimmt. Daneben bestimmt man die Gesammtsäure entweder durch Titrirung einer besonderen Probe mit Normalnatron und Phenolphtaleïn oder, wenn man will, in der vorigen Probe, nachdem man eine etwa noch vorhandene Jodstärkebläuung durch einen Tropfen Natriumthiosulfat weggenommen hat.

Salpetersäurefabrikation.

Von den Ausgangsmaterialien derselben wird die Schwefelsäure in einem besonderen Abschnitte beschrieben. Allerdings werden hier auch vielfach Abfallsäuren von der Fabrikation von Nitrobenzol, Nitroglycerin, Pyroxylin etc. angewendet, deren Prüfung ebenfalls bei dem Abschnitte Schwefelsäure zu suchen ist. Wir behandeln also hier nur den Chilisalpeter.

[1]) Nach A. Lange, Taschenb. des Berliner Bezirksvereins deutscher Chem. S. 82.

neten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.

c) ***Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons.*** Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgiessen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf das Volumen von 500 ccm gebracht, von diesen werden 50 ccm verwandt, um durch Titriren oder Ausfällen mit Silberlösung nach S. 114 f. den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiss mit Chlorbaryum versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergiebt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile entweder gleich durch Rechnung, oder auf die Weise, dass man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calcium und Magnesium die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) ***Bestimmung des Kalis.*** Es kann ermittelt werden, indem man den Rückstand der schwefelsauren Salze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst und in der Lösung mit Chlorbaryum die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesammtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Magnesium und Calcium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419} \text{ und } K = A - N;$$

A bedeutet die Gesammtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natrons und K die des schwefelsauren Kali.

Weitaus genauer ist die Bestimmung des Kalis durch mehrmaliges Eindampfen des Salpeters mit koncentrirter Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid, wie im Abschnitt „Kalisalze“ beschrieben.

Man verrechnet das Kali als Kaliumnitrat, worin 100 Th. äquivalent mit 84,16 Th. $NaNO_3$ sind.

Die Nitratbestimmung.

Es kann nicht Zweck dieses Werkes sein, alle (sehr ungleichwerthigen) Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter vorgeschlagen wurden, hier zu beschreiben oder auch nur vollzählig zu citiren. Die nachfolgende Aufstellung (wesentlich nach Böckmann, mit einigen Zusätzen aus neuester Zeit) soll also nur einen Ueberblick gewähren, ohne auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben.

I. Reduktionsmethoden zu Stickoxyd.

A. Messen des Stickoxydes.

1. Nitrometrische Methode von Lunge[1]) (siehe S. 279).
2. Methode Schlösing-Grandeau[2]), verbessert von P. Wagner[3]) (siehe S. 281).

B. Titrimetrische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H_2O_2 oxydirten Stickoxydes.

Methode von Wilfahrth[4]).

C. Reduktion mittelst Eisenoxydulsalz und Rücktitriren mit Chamäleon.

Methode von Pelouze und Fresenius.

II. Alkalische Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

Es giebt viele Formen dieser Methode; wir erwähnen nur:

1. Methode von Stutzer[5]) (Natronlauge und Aluminiumdraht. Nur das nach dem alten Verfahren dargestellte Aluminium soll hierzu brauchbar sein).
2. Methode von Sievert[6]) (Reduktion mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).

III. Saure Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch[7]) (Reduktion durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnte Schwefelsäure unter Abdestilliren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit). (Beschreibung der Methode siehe S. 275.)

[1]) Literatur S. 122.

[2]) Grandeau, agriculturchemische Analyse S. 31.

[3]) Chem Z. 1883, 1710; 1884, No. 37.

[4]) Z. anal. Ch. 1888, 411.

[5]) Z. angew. Ch. 1890, 695.

[6]) Die Art der Ausführung der Sievert'schen Methode an der Versuchsstation Münster ist von Fricke (Z. angew. Ch. 1891, 240) beschrieben worden.

[7]) Chem. Centr. 1890, II, S. 926; Z. angew. Ch. 1891, 241.

2. Methode von Schmitt[1]) (Reduktion durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub).
3. Die Hildesheimer Modifikation[2]) der Methode von Jodlbauer (Reduktion durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Förster's Methode[3]) (Reduktion durch Sulfosalicylsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber).
5. Ulsch's Methode unter Anwendung von Elektrolyse[4]).

IV. Reduktion zu salpetriger Säure.

Gantter[5]) bewirkt dies durch phosphorige Säure und bestimmt den beim Erhitzen des Ammoniumnitrits entstehenden Stickstoff.

V. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des Wasserstoffdeficites.

Methode von Ulsch[6]). (Man lässt eine bestimmte Menge Schwefelsäure ein Mal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und misst in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer.)

IV. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster[7]). (3maliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19 proc. Salzsäure im geräumigen Porzellantiegel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebender Gewichtsverlust des trockenen Salpeters × 0,5283.)
2. Methode von Gowan[8]). (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NOCl und Cl in Jodkalium.

$$HNO_3 + 3\,HCl = Cl_2 + NOCl + H_2O \,.\, 1\,HNO_3 = 3\,Cl.)$$

3. Methode von Bohlig[9]). (Zersetzen mit Schwefelsäure und Salzsäure, Absorption des frei werdenden Chlors durch Ferrocyankalium und Rücktitriren mit Chamäleon.)

---

[1]) Chem. Z. 1890, 1410; Z. angew. Ch. 1891, 240.
[2]) Von Sullwald in Chem. Z. 1890, 1674 beschrieben.
[3]) Chem. Z. 1889, No. 15; 1890, 1674.
[4]) Z. f. Elektroch. **3**, 546.
[5]) Z. anal. Ch. **34**, 25.
[6]) Z. anal. Ch. 1891, 175.
[7]) Chem. Z. 1890, 509.
[8]) Chem. N. 63, 245; Z. ang. Ch. 1891, 557.
[9]) Z. anal. Ch. **39**, 498; Ch. Cbl. 1898, II, 871.

VII. Glühmethoden.

1. Chromat-Methode
2. Quarz-Methode } siehe weiter unten.

VIII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen (analog der Will-Varrentrapp'schen Methode).

1. Methode von Arnold[1]) (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat).
2. Methode von Houzean[2]) (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat).
3. Methode von Boyer[3]) (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel).

Die ganz ausserordentliche Wichtigkeit einer genauen Gehaltsermittlung des Chilisalpeters für Industrie und Agrikulturchemie veranlasste uns zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im Folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die nitrometrische Methode von Lunge, das von Wagner verbesserte Verfahren von Schlösing-Grandeau und die Chromat- und die Quarz-Glüh-Methode.

a) **Methode von Ulsch, modificirt von Böckmann.** Die Modifikationen beziehen sich auf die Grösse des Reduktionskolbens (welcher zugleich auch Destillationskolben ist), auf intensivere Luftkühlung und Fortfall aller sonstigen Kühlung bei der Destillation, auf Wegfall der das Mitreissen von alkalischer Flüssigkeit in das Destillat verhütenden besonderen Kugelröhre, auf Wegfall des Zurücktitrirens, auf Art des Absorptionsgefässes, auf die Menge des Absorptionsmediums, auf die Stärke der zum Titriren verwendeten Schwefelsäure und endlich auf die Verdoppelung der von Ulsch resp. Fricke angewendeten Menge Substanz, Zersetzungsschwefelsäure, Eisenpulver und Natronlauge, wie solches von Alberti und Hempel[4]) bereits früher empfohlen wurde. Der Kern der Ulsch'schen Methode bleibt hierbei völlig unverändert.

Zunächst hat man sich zu bereiten: 1. verdünnte Schwefelsäure (durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. konc. Schwefelsäure); 2. Natronlauge von 1,25 spec. Gewicht aus völlig stickstofffreiem Natronhydrat; 3. die zum Titriren verwendete Schwefelsäure, deren Stärke Böckmann derart wählt, dass 50 ccm derselben genau 0,500 g chemisch reines Na-

[1]) Chem. Z. 1885, 715.
[2]) Chem. Z. 1885, 998.
[3]) C. r. 1891, 503 nach Chem. Z. Rep.
[4]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 398.

triumkarbonat neutralisiren. (Selbstverständlich kann man genau ebensogut eine $^1/_5$-Normalschwefelsäure oder auch $^1/_5$-Normalsalzsäure wählen, deren Darstellung S. 85 ff. beschrieben ist. G. L.).

Sodann werden von den gut durchgemischten und im Porzellanmörser noch etwas zerriebenen Durchschnittsproben der verschiedenen zu analysirenden Salpetermuster je 20,000 g abgewogen, zu 1000 ccm aufgelöst und hiervon 50 ccm (= 1,000 g Salpeter) in einen runden, geräumigen Glaskolben von gut 1 Liter Inhalt (bis zum Halse) fliessen gelassen. Die Länge des Kolbenhalses betrage gut 10, seine lichte Weite etwa $2^3/_4$ bis 3 cm. Hierauf giebt man zunächst je 1 g Ferrum hydrog. reductum und dann 20 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) in die einzelnen Kolben und setzt auf jeden Kolben der besseren Vorsicht halber einen gewöhnlichen Glastrichter. Unbedingt nöthig ist das Aufsetzen dieser Trichter aber nicht, da bei den gewählten Dimensionen der Kolben ein Verlust durch Verspritzen bei lebhafterer Gasentwicklung völlig ausgeschlossen ist. Man stellt nun zur Unterstützung der Gasentwicklung, wenn diese nicht oder nicht mehr lebhaft genug ist, die Kolben auf Asbestplatten und erwärmt bei mässiger Flamme, so dass nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduktion beendet ist.

Man lässt nun, falls man die Trichter aufgesetzt hatte, zuerst ein wenig abkühlen, damit das durch die Trichter eingegossene Wasser erstere nicht zerspringen mache, lässt alsdann etwa 150 ccm Wasser zufliessen und übersättigt mit 50 ccm der oben genannten Natronlauge. Hierauf spült man noch mittels der Spritzflasche, indem man den Kolben rasch im Kreise dreht, alles etwa an der oberen inneren Wandung Hängende zur etwas dicklich gewordenen Flüssigkeit herab. Man giebt nun in jeden Kolben einige Körnchen Zinkpulver hinzu und stellt den einfachen Destillationsapparat wie folgt zusammen. Der Destillationskolben kommt auf einen gewöhnlichen, mit Astbestplatte bedeckten Dreifuss und wird geschlossen durch einen vollkommen dicht sitzenden Kautschukstopfen, durch welchen das in gewöhnlicher Weise gebogene Gasabführungsrohr führt. Der im Stopfen senkrecht sitzende Theil dieses Glasrohres hat eine Länge von 14—15 cm, wovon über den Stopfen gut 10—12 cm herausragen; der nach abwärts zum Absorptionsgefäss gebogene Theil dieses Rohres hat eine Länge von etwa 7 cm. Man dreht (wegen der bedeutenden Länge des in die Absorptionsschüssel tauchenden zweiten Rohres) dieses Gasabführungsrohr nicht rechtwinklig zu dem Absorptionsgefäss, sondern parallel zu ihm laufend und verbindet mittels eines ca. 10 cm langen Stückes Kautschukschlauches mit diesem Rohre (und zwar so, dass unter dem Kautschuk Rohr an Rohr unmittelbar stösst) das in die Absorptionsschüssel tauchende Rohr, das zunächst etwa auf eine

Länge von 7 cm die geradlinige Fortsetzung des abwärts gebogenen Theiles des Gasabführungsrohres bildet, um dann in rechtwinkligem Bogen 50—60 cm lang in die Absorptionsschüssel geführt zu werden. Letztere ist eine gewöhnliche irdene Schüssel von etwa 800 ccm Kapacität, die mit $^1/_4$ Liter destillirtem Wasser beschickt wird. In dieses Wasser giebt man etwa 2 Tropfen ziemlich koncentrirter Lackmustinktur (500 g Lackmus lässt man mit 1 Liter destillirten Wassers 24 Stunden in einer irdenen Schüssel stehen, giesst die starke Lackmuslösung vorsichtig vom Bodensatze ab und bewahrt sie in mit Kork verschlossenen Fläschchen auf die ein Luftzuführungsrohr und ein Ausgussrohr für die Tinktur haben). Die Flüssigkeit muss ziemlich schwach, aber deutlich blau gefärbt sein. Nun setzt man aus der über der Absorptionsschüssel stehenden Bürette vorsichtig einen Tropfen der titrirten Schwefelsäure hinzu und prüft mit empfindlichem Lackmuspapier (S. 66) auf neutrale Reaktion der Flüssigkeit. Ist dieselbe event. unter Zusatz eines weiteren kleinen Tropfens erreicht, so beginnt nach dem höchst genauen Einstellen der Säure mittels Schwimmers (und Loupe) auf Null sofort auf den Asbestplatten das Erwärmen des durch ausgeschiedenes Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat grünbraun gefärbten, etwas dickflüssigen, aber absolut ruhig, ohne Stossen destillirenden Kolbeninhaltes. Ein Chemiker oder Gehülfe kann sehr gut 4 solcher Destillationen gleichzeitig ausführen und (mit Einschluss des zeitweise nothwendigen erneuten Zufliessenlassens von Säure aus den Büretten) scharf überwachen. Ist der Gehalt an Salpeter (wie bei technischen Betriebsanalysen) im Voraus dem Analysirenden ziemlich genau bekannt, so dass man gut 90 Proc. sämmtlicher zu verbrauchender titrirter Schwefelsäure von Anfang an aus der Bürette hinzufliessen lassen kann, so kann man auch 6 Destillationen gleichzeitig in Angriff nehmen.

Sowie nun bei der Destillation die saure Flüssigkeit durch das Ammoniak jeweils wieder neutralisirt ist, verräth sich das neu hinzuströmende Ammoniak auf das Schärfste durch bläuliche Gasstreifen, die an der Ausmündungsstelle des Rohres in der röthlichen Absorptionsflüssigkeit in die Höhe steigen und letztere, wenn nicht neue Säure aus der Bürette hinzugelassen wird, bald schwach bläulich-röthlich färben. Doch auch dann ist noch absolut keine Gefahr für Ammoniakverlust, wenn man nur sofort jetzt für neuen Säurezufluss sorgt, wobei man stets durch Prüfung mittels empfindlichen Lackmuspapieres auf neutraler Reaktion möglichst hält. Gegen das Ende erwärmt sich die Flüssigkeit in der Absorptionsschüssel merklich, ohne dass man deshalb die geringste Besorgniss für verflüchtigendes Ammoniak haben müsste. Wenn schliesslich einige Minuten lang kein weiterer Zufluss von titrirter Schwefelsäure aus der Bürette nöthig war, so nimmt man das Glasrohr aus dem

Absorptionsgefäss heraus, überzeugt sich durch den Geruch von dem völligen Freisein des Wasserdampfes von Ammoniak und unterbricht die Destillation.

Da bei den angegebenen Dimensionen des Destillationskolbens der siedende Flüssigkeitsspiegel ca. 18 cm unter dem Gasabführungsrohr sich befindet, so entfällt hiermit jede Gefahr des Mitgerissenwerdens von alkalischer Flüssigkeit. Wie man sich leicht durch Prüfung mit empfindlichem Lackmuspapier nach beendeter Destillation überzeugen kann, zeigen die an dem inneren Röhrenende des Stopfens kondensirten Wassertropfen stets neutrale Reaktion.

Bei Zugrundelegung der nach Böckmann eingestellten Säure und der angewandten Substanzmenge (1,0 g) hat man die verbrauchten Kubikcentimeter Schwefelsäure mit 1,604 bei Natronsalpeter und mit 1,906 bei Kalisalpeter zu multipliciren, um den Procentgehalt an Natrium- resp. Kaliumnitrat zu finden. Bei Anwendung von $^1/_5$ N.-Schwefel- oder Salzsäure entspricht jedes ccm derselben 0,0170 g $NaNO_3$, 0,0202 g KNO_3, 0,0108 N_2O_5 oder 0,0126 HNO_3. 1 g reines Natriumnitrat braucht also 58,82 ccm der $^1/_5$ N.-Säure.

Böckmann empfiehlt die Anwendung von in $^1/_{10}$ ccm getheilten Büretten von 100 ccm, die aber eine höchst unbequeme Länge haben müsste; und ganz unausführbar wäre sein Vorschlag, sie gar in $^1/_{20}$ ccm einzutheilen. Man möge die übrigen Bestimmungen (Refraktionsgrade und event. Kalibestimmung) vor der Stickstoffbestimmung machen, um auf alle Fälle vor einem grösseren Irrthum in Abschätzung der nöthigen titrirten Schwefelsäure bewahrt zu bleiben. Hat man dann sicher über 50 ccm titrirter Säure zu verbrauchen, so lässt man eine ganze Bürettenfüllung von 50 ccm vor Beginn der Destillation in die Absorptionsschüssel fliessen, füllt von Neuem auf Null auf und beginnt dann den Versuch.

Man hat für diesen Versuch mindestens auf 0,05 ccm, besser auf 0,025 ccm genau abzulesen. Der Gesammtfehler wird dann, selbstverständlich unter Anwendung der grössten Sorgfalt, nicht über $\pm 0{,}1\%$ des Salpeters betragen; aber nur bei grösserer Uebung wird dieser Grad von Genauigkeit erreicht werden.

Fricke fand z. B.[1]) für chemisch reinen Natronsalpeter (N-Gehalt 16,47 Proc.) 16,45 und 16,44 Proc. Stickstoff, also eine Abweichung von —0,02 und —0,03 Proc. vom richtigen Gehalt, entsprechend einer Differenz von —0,12 resp. —0,18 Proc. Natronsalpeter, während die beiden Versuche untereinander um 0,01 Proc. N oder 0,06 Proc. Natriumnitrat differirten.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 241.

Eine Schattenseite dieser sonst sehr guten Methode ist es, dass das käufliche Ferrum hydrog. reductum nicht immer den nöthigen Grad der Reinheit besitzt, wodurch nach Brandt (Chem. Zg. 1899, 22) Fehler bis zu 0,8% entstehen können.

b) Nitrometrische Methode von Lunge.

Das Princip dieser Methode rührt ursprünglich von W. Crum her, wurde aber erst durch Lunge's Nitrometer (S. 122 ff.) praktisch verwerthbar und durch denselben nach allen Richtungen weiter ausgebaut. Es beruht darauf, dass Salpetersäure, salpetrige Säure und die Salze (und Ester) beider, bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Schwefelsäure in innige Berührung mit Quecksilber gebracht, ihren Stickstoff quantitativ als Stickoxyd abgeben, dessen Volum gemessen wird. Die Reaktion ist: $2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_3 + 6\,Hg = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$. Man benutzt dazu bei der Analyse von Salpeter das von Lunge speciell dazu konstruirte Kugelnitrometer, Fig. 44, S. 126. Weit besser aber ist es, die Operation der Zersetzung des Salpeters mit Quecksilber und Schwefelsäure in einem besonderen Schüttelgefässe vorzunehmen, wie es Fig. 52, S. 137 gezeigt ist, wo dann das Gas über trockenem Quecksilber zur Messung kommt. Man kann selbstverständlich in einem gewöhnlichen, einfachen Nitrometer arbeiten, muss aber dann Thermometer und Barometer beobachten und das Gasvolumen auf Normalien reduciren. Es ist also weit bequemer, das Gasvolumeter (S. 130ff.) anzuwenden, welches das Gasvolumen sofort im reducirten Zustande angiebt.

Wie sofort erhellen wird, wägt man für diese Methode nur ca. 0,35 g Salpeter ab[1]), und dies hat wohl mancherorts Bedenken dagegen hervorgerufen. Soweit sich diese auf die Genauigkeit der Bestimmung selbst beziehen, sind sie völlig unbegründet, denn da man über 100 ccm Gas bekommt und dieses mit Leichtigkeit auf 0,05 ccm, ja noch genauer ablesen kann, so gewährt die Methode an und für sich Sicherheit auf mindestens $^1/_{2000}$, d. h. mehr als irgend eine andere. Begründeter ist das Bedenken, dass eine richtige Durchschnittsprobe von nur 0,35 nicht gut direkt zu erreichen ist. Dieses Bedenken wird nach Mittheilung des Herrn J. Stroof in Griesheim dadurch beseitigt, dass man ca. 20 g Salpeter bei 110° trocknet, äusserst fein zerreibt, hieraus die genaue Durchschnittsprobe entnimmt und diese abermals bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Wenn man mit dem Kugelnitrometer ohne Schüttelgefäss arbeitet, so geschieht dies wie folgt: Man bringt ein in oben beschriebener Art sehr gut gemischtes, fein zerriebenes Muster in ein enges Wiegeröhrchen,

[1]) Man muss so viel abwägen, dass bei der herrschenden Temperatur und Barometerstand das entwickelte Stickoxyd keinesfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

welches bis zu einer Marke ca. 0,35 g hält, verkorkt das Röhrchen und wägt zurück. Dann schüttet man den Inhalt in ein inzwischen vorgerichtetes „Nitrometer für Salpeter", d. h. ein mindestens 130 ccm fassendes (S. 126), indem man die Substanz möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Dabei muss der Dreiweghahn so stehen, dass seine Bohrungen weder nach oben, noch seitlich ausmünden. Man lässt nun ca. $^1/_2$ ccm Wasser einlaufen, wartet kurze Zeit, bis der Salpeter fast oder ganz zergangen ist, saugt die Lösung mit den Krystallen durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohr in das Innere des Messrohrs, spült mit $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm Wasser nach und lässt nun ca. 15 ccm koncentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. (Wenn man zu viel Wasser anwendet, d. h. mehr als höchstens im Ganzen $1^1/_2$ ccm, so verdünnt sich die Schwefelsäure zu sehr und es entsteht dann ein das genaue Ablesen verhindernder, längere Zeit bleibender Schaum, indem sich viel basisches Quecksilbersulfat ausscheidet.) Die Reaktion wird durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dabei das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtheit des Hahnes zu vermeiden, und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Jetzt stellt man definitiv ein, indem man für je $6^1/_2$ Theilstriche der Säureschicht im Messrohr einen Theilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr zugiebt. Man liest das Gasvolumen ab, überzeugt sich aber dann, ob es wirklich unter Atmosphärendruck steht, indem man etwas Schwefelsäure in den Becher giesst und dieselbe, wie S. 125 beschrieben, durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes einfliessen lässt.

Temperatur und Barometerstand werden zugleich abgelesen, das Gasvolumen nach den Tabellen auf 0^0 und 760 mm Druck reducirt und dadurch x ccm NO erhalten. Jedes ccm NO entspricht 0,003805 g $NaNO_3$ das Ganze, dividirt durch das angewendete Gewicht a und multiplicirt mit 100, giebt den Procentgehalt, der also $= \frac{0{,}3805\ x}{a}$ ist.

NB. Man überzeuge sich, ob das Nitrometer bis zur Marke 100 genau 100 ccm fasst, indem man es umkehrt, Quecksilber bis zur Marke 100 einfüllt, dieses ablaufen lässt und wägt; es soll bei 15^0 1356 g wiegen. Wenn nicht, so muss man jeder Ablesung entsprechend viel zugeben oder davon abziehen.

Bei diesem Verfahren kann man Uebereinstimmung der Resultate auf 0,20 erreichen. Mit noch grösserer Genauigkeit, bei einiger Uebung sicher bis mindestens 0,1 %, arbeitet man bei Anwendung des besonderen Zersetzungsgefässes, unter Ueberführung des Gases in das Gasmessrohr, wie es S. 136 ff. beschrieben ist. Bei diesem Verfahren ist die Arbeit viel reinlicher; auch kann man mit mehreren Schüttelgefässen zugleich

arbeiten und die Gase zur Messung in ein und dasselbe Gasmessrohr überführen.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass bei Anwendung eines Gasvolumeters das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt sein muss, oder aber, bei einem für feuchtes Gas eingestellten, so verfahren werden muss, wie S. 132 f. angegeben, am bequemsten also durch Einsaugen eines winzigen Wassertröpfchens in das Gasmessrohr.

Baskerville und Miller hatten behauptet (Chem. Cbl. 1898, I, 85), dass Quecksilber von Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von SO_2 angegriffen werde, was eine Ungenauigkeit in nitrometrischen Arbeiten hervorrufen würde. Die Grundlosigkeit dieses Einspruches wird von Pitman nachgewiesen (eb. S. 709) und später von den Obigen selbst zugegeben (eb. II, 89), indem sie nun sagen, dass eine Wirkung der angegebenen Art nur bei Säuren von 99 % eintritt, aber nicht bei der allgemein in Laboratorien angewendeten Stärke von 94—95 % H_2SO_4.

Der Einwurf, dass die Löslichkeit des Stickoxyds in der entstehenden Flüssigkeit einen merklichen Fehler hervorrufe, ist von Lunge entschieden widerlegt worden (Berl. Ber. 1885, 1391; 1886, 111; Chem. News **58**, 289).

Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner.

In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Oeffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gebogen bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Maassröhre, letztere zweckmässig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt. In das Kochfläschchen bringt man nun 40 ccm Eisenchlorürlösung (400 g $FeCl_2$ auf 1 l) und ebenso viel ausgekochte Salzsäure (10 % HCl). Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsorge, dass das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Ist dies in bekannter Weise geprüft, so bringt man das Gasleitungsrohr unter die Maassröhre und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normal-Salpeterlösung, die im Liter genau 33 g reines salpetersaures Natron enthält. Der Glashahn wird nun so gestellt, dass die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr zweimal mit 10proc. Salzsäure

nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Operation beendet. Es entstehen in obigem Falle ca. 90 ccm Stickoxydgas. Die Maassröhre wird entfernt und sorgfältig mit untergehaltenem Wasserschälchen in einen entsprechend hohen Glascylinder mit Wasser gebracht. Nun verfährt man mit einer zweiten Maassröhre, und ohne dass die Eisenlösung aufhört zu sieden, mit einem abgemessenen Theil der Lösung der zu untersuchenden Substanz in gleicher Weise, so mit einer dritten, vierten u. s. f. Probe. Haben die in dem Kühlcylinder sich sammelnden Röhren dieselbe Temperatur erlangt, so liest man das Volumen Stickoxydgas mit Gleichstellung des äusseren und inneren Wasserniveaus ab. Einfache Umrechnung auf das aus der Normallösung gebildete Volumen Gas ergiebt den Gehalt. In dieser Weise ausgeführt, ist die Methode sehr einfach und empfehlenswerth, erfordert aber allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode.

Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 271) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Theile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmässig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2 O_5$. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein[1]). Unter ähnlichen Verhältnissen kann man 2 g des Salzes mit der etwa 7fachen Menge von geglühtem kohlensäurefreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so dass der Tiegel lebhaft glüht. Die Feuchtigkeit ist dann natürlich wieder wie bei ersterer Methode bestimmt worden[2]).

Pauli (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 494) empfiehlt diese Methode, aber Alberti und Hempel (Z. angew. Ch. 1892, 103), wie die meisten anderen Chemiker, halten sie für nicht genügend zuverlässig. Bei Anwesenheit von Perchlorat lässt sie von vornherein im Stich.

Die Schlussfolgerungen von Alberti und Hempel, denen man vollkommen beistimmen kann, sind folgende:

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muss vollständig aufgegeben werden. Sie liefert äusserst ungenaue Resultate und ist vom Standpunkte des Chemikers aus die Anwendung derselben nicht länger zu rechtfertigen.

---

[1]) S. Persoz, Z. anal. Ch. 1862, 85 und Fresenius ebend. 183.

[2]) Märcker und Abesser, Z. anal. Ch. 1873, 281; Reich ebend. 1862, 86.

2. Die direkten Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lunge'schen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeau'schen Methode und nach der Ulsch'schen Vorschrift geben genaue Resultate und ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirthschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist, neben der direkten Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, die Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile erforderlich und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen nothwendig sein.

Bestimmung des Perchlorats.

Auf die Verunreinigung des Chilisalpeters mit Perchlorat, die früher gar nicht bekannt war, ist man in den letzten Jahren aufmerksam geworden zuerst durch Beckurts, Fischer's Jahresb. 1886, 305) und sind schon eine ganze Anzahl von Methoden zu dessen Bestimmung angegeben worden.

Häussermann (Z. angew. Ch. 1894, 668) erwärmt 50—100 g Salpeter in einer Platinschale mit der vierfachen Menge reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Verjagung aller Salpetersäure und Salzsäure, schliesslich auf 105—110° unter Umrühren mit dem Thermometer, bis die Silbernitratreaktion aufhört. Füllt man jetzt in eine Retorte und erhitzt zum Sieden, so geht ein stark chlorhaltiges Destillat über. Dieses Verfahren ist nur zum qualitativen Nachweis geeignet.

Breukeleven (Ch. Cbl. 1898, I, 960) weist das Perchlorat mikrochemisch durch die rhombischen Krystalle seines Rubidiumsalzes nach (vgl. S. 270).

Die nächst liegende Methode ist die, das schon vorhandene Chlor des Chlorids im Salpeter zu bestimmen, dann eine frische Probe Salpeter bis zur Zersetzung des Perchlorats zu erhitzen und durch eine neue Titrirung auf Chloride das Gesammtchlor, mithin durch Differenz dasjenige des Perchlorats zu bestimmen. Dies benutzen Sjollema (Chem. Zg. 20, 1002) und Freytag (Ch. Cbl. 1898, I, 1203; auch Zsch. f. angew. Ch. 1898, 1021), der dafür ausführliche Vorschriften giebt.

Nach Selckmann (Z. ang. Ch. 1898, 101) ist dies zeitraubend und unsicher. Er schmilzt 5—10 g Salpeter von ermitteltem Chloridgehalt in einem Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt mit dem 3—4fachen Gewichte von Bleispänen bei allmählich steigender Hitze, rührt mit

einem Kupferdraht um und steigert nach 10—15 Minuten die Hitze auf 1—2 Minuten bis zur dunklen Rothglut des Tiegelbodens. Die Schmelze wird mit heissem Wasser aufgeweicht, das Bleichlorid durch Erwärmen mit Natriumbikarbonat oder Natronlauge zersetzt, filtrirt und im Filtrat das Chlorid mit Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Hellich (Chem. Z. 1894, 485) will das Perchlorat durch Schmelzen mit Pyrolusit zu Chlorid reduciren.

Erck (ebend. 1897, 21) will erst das vorhandene Chlorid durch Kochen mit Salpetersäure von 1,4 und Alkohol zersetzen und dann das Perchlorat durch Glühen in Chlorid überführen.

Winteler (Chem. Z. 1897, No. 10) rügt verschiedene Fehlerquellen der Verfahren seiner Vorgänger. Er findet, dass rauchende Salpetersäure bei 200°, also im Druckrohre, die Ueberchlorsäure quantitativ zu Chlorid reducirt; doch muss man etwa vorhandene Chlorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vorher entfernen.

O. Förster (Chem. Z. 22, 357) empfiehlt folgende Methode als durchaus zuverlässig: Man erhitzt 10 g des Salpeters (dessen Chloridgehalt man natürlich kennen muss) mit der gleichen Menge chlorfreier Soda in einer bedeckten Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig wird und nur noch kleine Blasen wirft, was 10 Minuten dauert; nach der Lösung in Salpetersäure bestimmt man das Chlor wie gewöhnlich.

Blattner und Brasseur (Chem. Z. 1898, No. 59) bestimmen zunächst das Chloridchlor, erhitzen dann 5—10 g Salpeter mit 8—15 g Kalkhydrat (chlorfrei) 15 Minuten lang auf dem Bunsenbrenner, lösen nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure und bestimmen nun das Gesammtchlor nach beliebigen Methoden (Chlorat scheint nach ihnen im Salpeter nicht vorzukommen; vgl. aber unten). Zur Aufschliessung ist das Kalkhydrat dem Karbonat oder Aetzkalk wegen leichterer Manipulation vorzuziehen.

Ahrens und Hett (Ch. Cbl. 1898, II, 558; Z. angew. Ch. 1898. 1020) erhitzen den Salpeter mit Soda und chlorfreiem Mangandioxyd, um die Zersetzung des Perchlorats zu erleichtern, bis zum Schmelzen und Rothglühen, versetzen die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat bis zu bleibender Röthung und titriren dann das Chlorid nach Volhard (vgl. oben Hellich).

Mennicke (Chem. Z. 1898, Rep. 197) will Chlorid, Chlorat und Perchlorat in folgender Weise neben einander bestimmen. a) Der Chilisalpeter wird mit etwas Alkalihydrat oder Karbonat geglüht und dadurch alle Chlorverbindungen in Chlorid umgewandelt, das man bestimmt. b) Chlorid + Chlorat findet man, wenn man 5 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm 1 proc. Essigsäure $^1/_2$ Stunde schwach

kocht, filtrirt und im Filtrat das Chlor bestimmt. c) Das ursprüngliche Chlorid wird im Salpeter direkt bestimmt. Es sollen auf diesem Wege beachtenswerthe Mengen von Chlorat gefunden werden.

Nach Märcker (Ch. Cbl. 1898, II, 925) wurden in 107 Proben Salpeter an Perchlorat gefunden: Maximum 5,64, Minimum 0,27, im Mittel 0,94 Proc. Perchlorat; daneben nach der dort angewendeten Methode 0,1—1,0 Proc. Chlorat. Es wird vorgeschlagen, $1^1/_2$ Proc. Perchlorat in Bezug auf Schädlichkeit für die Landwirthschaft nicht zu beanstanden; doch sind die praktischen Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Betriebskontrole.

Bei der Salpetersäurefabrikation besteht die Betriebskontrole wesentlich in der Ermittelung des Ausbringens und der Qualität der Salpetersäure. Daneben muss darauf geachtet werden, dass keine Stickstoffoxyde in den Kamin oder sonst wie in die Luft entweichen, was wie bei der Schwefelsäurefabrikation (s. d.) beobachtet wird.

Ausserdem kommt nur noch die Untersuchung des aus der Retorte abgestochenen Bisulfats in Frage, die man wie folgt vornimmt.

1. Freie Säure wird mit Normalnatronlauge titrirt. Bei grösseren Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde fügt man, ohne Zusatz eines Indikators, Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines Niederschlages erscheinen, welche die Beendigung der Reaktion anzeigen.

2. Salpetersäure kann im Nitrometer oder Gasvolumeter nach derselben Methode wie der Chilisalpeter im Nitrometer für Salpeter bestimmt werden, nämlich durch Auflösen im Hahntrichter mit ganz wenig Wasser und Zersetzen mit viel Schwefelsäure (S. 279). Da stets nur wenig Salpetersäure darin vorhanden ist, so muss man das Nitrometer für Säuren mit seiner engen Messröhre nehmen, oder aber das S. 126 Fig. 45 beschriebene Instrument mit mittlerer Kugel, das über und unter dieser eingetheilt ist und als Universalnitrometer dient.

Salpetersäure.

Die reine, wirkliche Salpetersäure, HNO_3, ist sehr schwer darzustellen und kaum irgend längere Zeit aufzubewahren, da sie sehr bald unter Abgabe von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet, was die farblose Säure gelb oder bei grösserer Menge N_2O_4 roth färbt. Der Siedpunkt ist 86°; spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ ein wenig über 1,52.

Die stärkste Säure des Handels hat im reinen Zustande, wenn fast frei von N_2O_4, ein spec. Gewicht von 1,50 oder ein wenig darüber, entsprechend 94—95 Proc. HNO_3. Sie siedet etwas über 86° und beim Kochen erhöht sich der Siedpunkt, indem mehr Säure als Wasser übergeht, bis der Siedpunkt 126° erreicht ist, wo dann eine Säure von der Formel $2\,NO_3H, 3\,H_2O = 70\%\,HNO_3$, vom spec. Gewicht 1,42 unverändert überdestillirt. Verdünntere Säuren haben wieder einen niedrigeren Siedpunkt und geben beim Kochen, unter beständiger Erhöhung des Siedpunktes, mehr Wasser als Säure ab, bis sie auch wieder auf dem Siedpunkt 126° und der obigen Formel anlangen.

Die älteren Tabellen über die Beziehungen des spec. Gewichtes von Salpetersäuren zu ihrem Procentgehalte, namentlich auch die von Kolb, sind durch die Untersuchung von Lunge und Rey[1]) überflüssig geworden, auf der die unten folgende Tabelle basirt. Wir geben dazu auch eine Tabelle (S. 290) für die Korrektion der beobachteten spec. Gewichte für etwas höhere und niedrigere als die dabei zu Grunde gelegten Dichten bei der Normaltemperatur der Säure von 15°, bezogen auf Wasser von der Temperatur 4° als Einheit[2]).

(Siehe die Tabelle auf S. 288 und 289.)

Selbstverständlich ist diese Tabelle, wie alle ähnlichen, für ganz reine Säuren ausgearbeitet worden und kann für die immer verunreinigten technischen Säuren nicht genau stimmen. Bei Schwefelsäure und Salzsäure ist der Unterschied mit Ausnahme der stärksten Säure nicht gross, wohl aber bei der technischen Salpetersäure in Folge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden. Man hatte wohl schon von verschiedenen Seiten[3]) auf diesen Einfluss der Untersalpetersäure auf das specifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhülfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, dass 1 Proc. HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist unstatthaft, wie Lunge und Marchlewski bewiesen haben (Z. ang. Ch. 1892, 10). Ihre Beobachtungen zeigten für die praktisch wichtigste stärkste Säure folgendes Ergebniss:

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1891, 165.

[2]) Eine ausführliche Tabelle darüber giebt Fuchs, Zeitschr. angew. Chem. 1898, 747.

[3]) Loring Jackson und Wing (Chem. Z. Rep. 1887, 273) und R. Hirsch (Chem. Z. 1888, 911).

Spec. Gewicht der Ausgangssäure: 1·4960 bei $^{15}/_{4}{}^{0}$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4
0·25	0·00050	6·75	0·04475
0·50	0·00075	7·00	0·04650
0·75	0·00150	7·25	0·04720
1·00	0·00300	7·50	0·05000
1·25	0·00475	7·75	0·05165
1·50	0·00675	8·00	0·05325
1·75	0·00775	8·25	0·05500
2·00	0·01050	8·50	0·05660
2·25	0·01250	8·75	0·05825
2·50	0·01425	9·00	0·06000
2·75	0·01625	9·25	0·06160
3·00	0·01800	9·50	0·06325
3·25	0·01985	9·75	0·06500
3·50	0·02165	10·00	0·06600
3·75	0·02350	10·25	0·06815
4·00	0·02525	10·50	0·06975
4·25	0·02690	10·75	0·07135
4·50	0·02875	11·00	0·07300
4·75	0·03050	11·25	0·07450
5·00	0·03225	11·50	0·07600
5·25	0·03365	11·75	0·07750
5·50	0·03600	12·00	0·07850
5·75	0·03775	12·25	0·08050
6·00	0·03950	12·50	0·08200
6·25	0·04175	12·75	0·08350
6·50	0·04300		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das specifische Gewicht einer Salpetersäure von 2,93 Proc. N_2O_4 zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Korrektionstabelle auf S. 290, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, dass das spec. Gewicht bei 15° beträgt: $1{,}4994 + (0{,}0016 \times 5) = 1{,}5074$. Nach der obigen Tabelle ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proc. (oder rund 3.00 Proc.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als specifisches Gewicht der reinen Säure $1{,}5074 - 0{,}0180 = 1{,}4894$. Für diese Zahl findet man in der grossen Tabelle (S. 289) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Procentgehalt von 89,60 NO_3H. Hätte man aber statt dessen, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure, direkt das auf 15° reducirte Gewicht 1,5074 in der grossen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,13 Proc. NO_3H und 1,508 mit 97.50 Proc. NO_3H, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{97{,}13 + 97{,}50}{2}$

Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Koncentration bei 15° C.
(bezogen auf Wasser von 4°.)

Volum-Gewicht bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·000	0	0	0·08	0·10	0·19	0·16	0·10	0·001	0·001	0·002	0·002	0·001
1·005	0·7	1	0·85	1·00	1·89	1·61	1 03	0·008	0·010	0·019	0·016	0·010
1·010	1·4	2	1·62	1·90	3·60	3·07	1·95	0·016	0·019	0·036	0.031	0·019
1·015	2·1	3	2·39	2·80	5·30	4·52	2·87	0·024	0·028	0·053	0·045	0·029
1·020	2·7	4	3·17	3·70	7·01	5·98	3·79	0·033	0·038	0·072	0·061	0·039
1·025	3.4	5	3·94	4·60	8·71	7·43	4·72	0·040	0·047	0·089	0·076	0·048
1·030	4·1	6	4·71	5·50	10·42	8·88	5·64	0·049	0·057	0·108	0·092	0·058
1·035	4·7	7	5·47	6·38	12·08	10·30	6·54	0·057	0·066	0·125	0·107	0·068
1·040	5·4	8	6·22	7·26	13·75	11·72	7·45	0·064	0·075	0·142	0·121	0·077
1·045	6·0	9	6·97	8·13	15·40	13·13	8·34	0·073	0·085	0·161	0·137	0·087
1·050	6·7	10	7·71	8·99	17·03	14·52	9·22	0·081	0·094	0·178	0·152	0·096
1·055	7·4	11	8·13	9·84	18·64	15·89	10·09	0·089	0·104	0·197	0·168	0·107
1·060	8·0	12	0·15	10·68	20·23	17·25	10·95	0·097	0·113	0·214	0·182	0·116
1·065	8·7	13	9·87	11·51	21·80	18·59	11·81	0·105	0·123	0·233	0·198	0·126
1·070	9·4	14	10·57	12·33	23·35	19·91	12·65	0·113	0·132	0·250	0·213	0·135
1·075	10·0	15	11·27	13·15	24·91	21·24	13·49	0 121	0·141	0·267	0·228	0·145
1·080	10·6	16	11·96	13·95	26·42	22·53	14·31	0·129	0·151	0·286	0·244	0·155
1·085	11·2	17	12·64	14·74	27·92	23·80	15·12	0·137	0·160	0·303	0·258	0·164
1·090	11·9	18	13·31	15·53	29·41	25·08	15 93	0·145	0·169	0 320	0·273	0·173
1·085	12·4	19	13·99	16·32	30·91	26·35	16·74	0·153	0·179	0·339	0·289	0·184
1·100	13·0	20	14·67	17·11	32·41	27·63	17·55	0·161	0·188	0·356	0·304	0·193
1·105	13·6	21	15·34	17·89	33·89	28·89	18·35	0·170	0·198	0·375	0·320	0·203
1·110	14·2	22	16·00	18·67	35·36	30·15	19·15	0·177	0·207	0·392	0·335	0·212
1·115	14·9	23	16·67	19·45	36·84	31·41	19·95	0·186	0·217	0·411	0·350	0·223
1·120	15·4	24	17·34	20·23	38·31	32·67	20·75	0·195	0·227	0·430	0·366	0·233
1·125	16·0	25	18·00	21·00	39·77	33·91	21·54	0·202	0·236	0·447	0·381	0·242
1·130	16·5	26	18·66	21·77	41·23	35·16	22·33	0·211	0·246	0·466	0·397	0·252
1·135	17·1	27	19·32	22·54	42·69	36·40	23·12	0·219	0·256	0·485	0·413	0·263
1·140	17·7	28	19·98	23·31	44·15	37·65	23·91	0·228	0·266	0·504	0·430	0·273
1·145	18·3	29	20·64	24·08	45·61	38·89	24·70	0·237	0·276	0·523	0·446	0·283
1·150	18·8	30	21·29	24·84	47·05	40·12	25·48	0·245	0 286	0·542	0·462	0·293
1·155	19·3	31	21·94	25·60	48·49	41·35	26·26	0·254	0 296	0·561	0·478	0·304
1·160	19·8	32	22·60	26·36	49·92	42·57	27·04	0 262	0·306	0·580	0·494	0·314
1·165	20·3	33	23·25	27·12	51·36	43·80	27·82	0·271	0·316	0·598	0·510	0·324
1·170	20·9	34	23·90	27·88	52·80	45·03	28·59	0·279	0·326	0·617	0·526	0·334
1·175	21·4	35	24.54	28·63	54·22	46·24	29·36	0·288	0·336	0·636	0·543	0·345
1·180	22·0	36	25·18	29·38	55·64	47·45	30·13	0·297	0·347	0·657	0·560	0·356
1·185	22·5	37	25·83	30·13	57·07	48·66	30·90	0·306	0·357	0·676	0·577	0·366
1·190	23·0	38	26·47	30·88	58·49	49·87	31·67	0·315	0 367	0·695	0·593	0·376
1·195	23·5	39	27·10	31·62	59·89	51·07	32·43	0·324	0·378	0·715	0·610	0·388
1·200	24·0	40	27·74	32·36	61·29	52·26	33·19	0·333	0·388	0·735	0·627	0·398
1·205	24·5	41	28·36	33·09	62·67	53·23	33·94	0·342	0·399	0·755	0·644	0·409
1·210	25·0	42	28·99	33·82	64·05	54·21	34·69	0·351	0·409	0·775	0·661	0·419
1.215	25·5	43	29·61	34·55	65·44	55·18	35·44	0·360	0·420	0·795	0·678	0·431
1·220	26·0	44	30·24	35·28	66·82	56·16	36·18	0·369	0·430	0·815	0·695	0·441
1·225	26·4	45	30·88	36·03	68·24	57·64	36·95	0·378	0·441	0·835	0·712	0·452
1·230	26·9	46	31·53	36·78	69·66	59·13	37·72	0·387	0·452	0·856	0·730	0·466
1·235	27·4	47	32·17	37·53	71·08	60·61	38·49	0·397	0·463	0·877	0·748	0·475
1·240	27·9	48	32·82	38·29	72·52	61·84	39·27	0·407	0·475	0·900	0·767	0·487

Volum-Gewicht 15° bei 4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·245	28·4	49	33·47	39·05	73·96	63·07	40·05	0·417	0·486	0·921	0·785	0·498
1·250	28·8	50	34·13	39·82	75·42	64·31	40·84	0·427	0.498	0·943	0·804	0·511
1·255	29·3	51	34·78	40·58	76·86	65·54	41·62	0·437	0·509	0·965	0·822	0·522
1·260	29·7	52	35·44	41·34	78·30	66·76	42·40	0·447	0·521	0·987	0·841	0·534
1·265	30·2	53	36·09	42·10	79·74	67·99	43·18	0·457	0·533	1·009	0·860	0·547
1·270	30·6	54	36·75	42·87	81·20	69·23	43·97	0·467	0·544	1·031	0·879	0·558
1·275	31·1	55	37·41	43·64	82·65	70·48	44·76	0·477	0·556	1·054	0·898	0·570
1·280	31·5	56	38·07	44·41	84·11	71·72	45·55	0·487	0·568	1·077	0·918	0·583
1·285	32·0	57	38·73	45·18	85·57	72·96	46·34	0·498	0·581	1·100	0·938	0·596
1·290	32·4	58	39·39	45·95	87·03	74·21	47·13	0 508	0·593	1·123	0·957	0·608
1·295	32·8	59	40·05	46·72	88·48	75·45	47·92	0·519	0·605	1·146	0·977	0·621
1·300	33·3	60	40·71	47·49	89·94	76·70	48·71	0·529	0·617	1·169	0·997	0·633
1·305	33·7	61	41·37	48·26	91·40	77·94	49·50	0·540	0·630	1·193	1·017	0·646
1·310	34·2	62	42·06	49·07	92·94	79·25	50·33	0·551	0·643	1·218	1·038	0·659
1·315	34·6	63	42·76	49·89	94·49	80·57	51·17	0·562	0·656	1·243	1·059	0·673
1·320	35·0	64	43·47	50·71	96·05	81·90	52·01	0·573	0·669	1·268	1·080	0·686
1·325	35.4	65	44·17	51·53	97·60	83·22	52·85	0·585	0·683	1·294	1·103	0·701
1·330	35·8	66	44·89	52·37	99·19	84·58	53·71	0·597	0·697	1·320	1·126	0.715
1·3325	36·0	66·5	45·26	52·80	100·00	85·27	54·15	0·603	0·704	1·333	1·137	0·722
1·335	36·2	67	45·62	53·22	100·80	85·95	54·58	0·609	0·710	1·346	1·148	0·728
1·340	36·6	68	46·35	54·07	102·41	87·32	55·46	0·621	0·725	1·373	1·171	0·744
1·345	37·0	69	47·08	54·93	104·04	88·71	56·34	0·633	0·739	1·400	1·193	0·758
1·350	37·4	70	47·82	55·79	105·67	90·10	57·22	0·645	0·753	1·427	1·216	0·772
1·355	37·8	71	48·57	56·66	107·31	91·51	58·11	0·658	0·768	1·455	1·240	0·788
1·360	38·2	72	49·35	57·57	109·03	92·97	59·05	0·671	0·783	1·483	1·265	0·803
1·365	38·6	73	50·13	58·48	110·75	94·44	59·98	0·684	0·798	1·513	1·289	0·818
1·370	39·0	74	50·91	59·39	112·48	95·91	60·91	0·698	0·814	1·543	1·314	0·835
1·375	39·4	75	51·69	60·30	114·20	97·38	61·85	0·711	0·829	1·573	1·339	0·850
1·380	39·8	76	52·52	61·27	116·04	98·95	62·84	0·725	0·846	1·603	1·366	0·868
1·3833	40·0	—	53·08	61·92	117·27	100·00	63·51	0·735	0·857	1·623	1·383	0·879
1·385	40·1	77	53·35	62·24	117·88	100·51	63·84	0·739	0·862	1·633	1·392	0·884
1·390	40·5	78	54·20	63·23	119·75	102·12	64·85	0·753	0·879	1·665	1·420	0·902
1·395	40·8	79	55 07	64·25	121·68	103·76	65·90	0·768	0·896	1·697	1·447	0·919
1·400	41·2	80	55·97	65·30	123·67	105·46	66·97	0·783	0·914	1·731	1·476	0·937
1·405	41·6	81	56·92	66·40	125·75	107·24	68·10	0·800	0·933	1·767	1·507	0·957
1·410	42·0	82	57·86	67·50	127·84	109·01	69·23	0·816	0·952	1·803	1·537	0·976
1·415	42·3	83	58·83	68·63	129·98	110·84	70·39	0·832	0·971	1·839	1·568	0·996
1·420	42·7	84	59·83	69·80	132·19	112·73	71·59	0·849	0·991	1·877	1·600	1·016
1·425	43·1	85	60·84	70·98	134·43	114·63	72·80	0·867	1·011	1·915	1·633	1·037
1·430	43·4	86	61·86	72·17	136·68	116·55	74·02	0·885	1·032	1·955	1·667	1·058
1·435	43·8	87	62·91	73·39	138·99	118·52	75·27	0·903	1·053	1·995	1·701	1·080
1·440	44·1	88	64·01	74·68	141·44	120 61	76·59	0·921	1·075	2·037	1·736	1·103
1·445	44·4	89	65·13	75·98	143·90	122·71	77·93	0·941	1·098	2·080	1·773	1·126
1·450	44·8	90	66·24	77·28	146·36	124·81	79·26	0·961	1·121	2·123	1·810	1·150
1·455	45·1	91	67·38	78·60	148·86	126·94	80·62	0·981	1·144	2·167	1 848	1·173
1·460	45·4	92	68 56	79·98	151·47	129·17	82·03	1·001	1·168	2·212	1·886	1·198
1·465	45·8	93	69·79	81·42	154·20	131·49	83.51	1·023	1·193	2·259	1·927	1·224
1·470	46·1	94	71·06	82·90	157·00	133·88	85·03	1·045	1·219	2·309	1·969	1·250
1·475	46·4	95	72·39	84·45	159·94	136·39	86·62	1·068	1·246	2·360	2·012	1·278
1·480	46·8	96	73·76	86·05	162 97	138·97	88·26	1·092	1·274	2·413	2·058	1·307
1·485	47·1	97	75·18	87·70	166·09	141·63	89·95	1·116	1·302	2·466	2·103	1·335
1·490	47·4	98	76·80	89·60	169·69	144·70	91·90	1·144	1·335	2·528	2·156	1·369

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·495	47·8	99	78·52	91·60	173·48	147·93	93·95	1·174	1·369	2·593	2·211	1·404
1·500	48·1	100	80·65	94·09	178·19	151·96	96·50	1·210	1·411	2·672	2·278	1·447
1·501	—	—	81·09	94·60	179·16	152·78	97·03	1·217	1·420	2·689	2·293	1·456
1·502	—	—	81·50	95·08	180·07	153·55	97·52	1·224	1·428	2·704	2·306	1·465
1·503	—	—	81·91	95·55	180·96	154·31	98·00	1·231	1·436	2·720	2·319	1·473
1·504	—	—	82·29	96·00	181·81	155·04	98·46	1·238	1·444	2·735	2·332	1·481
1·505	48·4	101	82·63	96·39	182·55	155·67	98·86	1·244	1·451	2·748	2·343	1·488
1·506	—	—	82·94	96·76	183·25	156·27	99·27	1·249	1·457	2·759	2·353	1·494
1·507	—	—	83·26	97·13	183·95	156·86	99·62	1·255	1·464	2·773	2·364	1·502
1·508	48·5	—	83·58	97·50	184·65	157·47	100·00	1·260	1·470	2·784	2·374	1·508
1·509	—	—	83·87	97·84	185·30	158·01	100·35	1·265	1·476	2·795	2·384	1·514
1·510	48·7	102	84·09	98·10	185·79	158·43	100·62	1·270	1·481	2·805	2·392	1·519
1·511	—	—	84·28	98·32	186·21	158·79	100·84	1·274	1·486	2·814	2·400	1·524
1·512	—	—	84·46	98·53	186·61	159·13	101·06	1·277	1·490	2·822	2·406	1·528
1·513	—	—	84·63	98·73	186·98	159·45	101·26	1·280	1·494	2·829	2·413	1·532
1·514	—	—	84·78	98·90	187·30	159·72	101·44	1·283	1·497	2·835	2·418	1·535
1·515	49·0	103	84·92	99·07	187·63	160·00	101·61	1·287	1·501	2·843	2·424	1·539
1·516	—	—	85·04	99·21	187·89	160·22	101·75	1·289	1·504	2·848	2·429	1·543
1·517	—	—	85·15	99·34	188·14	160·43	101·89	1·292	1·507	2·854	2·434	1·546
1·518	—	—	85·26	99·46	188·37	160·63	102·01	1·294	1·510	2·860	2·439	1·549
1·519	—	—	85·35	99·57	188·58	160·81	102·12	1·296	1·512	2·864	2·442	1·551
1·520	49·4	104	85·44	99·67	188·77	160·97	102·23	1·299	1·515	2·869	2·447	1·554

Korrektion der beobachteten Volum-Gewichte für Temperaturunterschiede zwischen 13 und 17° C.

Volum-Gewicht	Korrektion für ± 1°	Volum-Gewicht	Korrektion für ± 1°
1·000 — 1·020	± 0·0001	1·281 — 1·310	± 0·0010
1·021 — 1·040	0·0002	1·311 — 1·350	0·0011
1·041 — 1·070	0·0003	1·351 — 1·365	0·0012
1·071 — 1·100	0·0004	1·366 — 1·400	0·0013
1·101 — 1·130	0·0005	1·401 — 1·435	0·0014
1·131 — 1·161	0·0006	1·436 — 1·490	0·0015
1·162 — 1·200	0·0007	1·491 — 1·500	0·0016
1·201 — 1·245	0·0008	1·501 — 1·520	0·0017
1·246 — 1·280	0·0009		

= 97,31 Proc. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,60 Proc. einen solchen von 97,31 Proc. irrthümlich angenommen!

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrirungszwecke pflegt man die gesammte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch der Tabelle (S. 287) sich stützt. Für manche Fälle mag es allerdings das Richtigere sein, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Man müsste dann einen viel kleineren Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre.

Lunge und Marchlewski haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spec. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschliessen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen — augenscheinlich wegen der theilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure — keine regelmässigen Ergebnisse erzielt; noch weniger mit schwächeren Säuren (a. a. O. S. 330).

Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure. Die Ermittelung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Korrektur des direkt gefundenen specifischen Gewichtes (siehe S. 287) wie folgt vorgenommen: Man lässt die Säure aus einer genau kalibrirten, in $^1/_{20}$ ccm getheilten Bürette, welche man mittels eines Kugelschwimmers mit Sicherheit auf 0.01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter, etwa halbnormaler Chamäleonlösung (15,820 g K Mn O_4 im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration lässt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Konstanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der ccm Säure, welche zur Entfärbung des Chamäleons erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multiplicirt, ergiebt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus der Gehalt an N_2O_4 in derselben Weise berechnet wird, wie es bei der Prüfung der Nitrose (im Schwefelsäurebetrieb) beschrieben werden wird. Jedes ccm $^1/_2$ N.-Chamäleon entspricht 0,0230 g N_2O_4; also ist bei einem Verbrauche von n ccm Chamäleon und m ccm der zu prüfenden Säure der Gehalt an $N_2O_4 = \frac{0{,}023\,n}{m}$ Gramm. Ueber die Berechnung der drei Stickstoffsäuren in einem Gemenge derselben vgl. später bei der Untersuchung der Schwefelsäure (S. 307).

Der Gesammtsäuregehalt wird trotz der nach S. 286 in diesem Falle besonders grossen Unsicherheit in der Praxis meist nur durch das Aräometer bestimmt. Natürlich kann (und sollte in allen wichtigeren Fällen) man ihn auch durch Titriren bestimmen, was bei wenig rauchenden Säuren ohne Schwierigkeit von Statten geht, indem man sie entweder vorher verdünnt und dann einen Theil herauspipettirt, oder was sicherer ist, im koncentrirten Zustande mit der bei rauchender Schwefelsäure zu beschreibenden „Kugelhahnpipette“ abwägt. Beim Titriren muss man beachten, was S. 71 f. über die Zerstörung des Methylorange durch salpetrige Säure gesagt ist. Bei stark rauchenden rothen Säuren

giebt selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden (jedenfalls NO) auszuwaschen sind. Deshalb muss man dann nach Lunge und Marchlewski wie folgt verfahren: 10 ccm der Säure werden (am besten aus einer Bürette) langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Theil zur Titrirung verwendet, wobei eine aufs Genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat.

Man kann natürlich den Gehalt an beiden Säuren des Stickstoffs auch durch das Nitrometer ermitteln, wobei man, da eine grössere Menge von Stickoxyd zu messen ist, das Kugelnitrometer, Fig. 44 S. 126 anwenden und ganz in derselben Weise wie bei der Analyse von Salpeter, S. 280, verfahren muss, indem man 1 ccm der Säure aus einer ganz genauen Pipette in das Nitrometer einfliessen lässt und mit 10 ccm konc. Schwefelsäure titrirt. Aber diese Methode wird man nur anwenden, wenn gleichzeitig viel Schwefelsäure etc. vorhanden ist, also bei Misch- und Abfallsäuren, S. 294.

Sonstige Prüfung. *α*) Fester Rückstand, grösstentheils schwefelsaures Natron, mit wenig Eisenoxyd etc., bestimmt durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Krauch[1]) schreibt für Acid. nitric. pur. vor: 10 g hinterlassen beim Verdunsten im Porzellanschälchen einen ganz minimalen und kaum wägbaren Rückstand. Er erhielt beim Verdunsten von 50 g des starken reinen Präparates gewöhnlich 2—3 mg Gewichtszunahme des Schälchens.

β) Schwefelsäure (nach Krauch): 10 g werden in einem Porzellanschälchen auf ca. 1 ccm eingedampft, dieser Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, erhitzt und Chlorbaryum zugegeben. Hierbei darf sich bei Acid. nitric. pur. auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaktion zeigen.

Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, dass die Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaktion beeinträchtigt; man muss deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrössten Theil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisiren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

Quantitative Bestimmung: Man sättigt beinahe vollständig mit reiner Soda und fällt mit Chlorbaryum nach S. 246. Wenn die Säure einen merklichen festen Rückstand hinterlässt, so besteht dieser meist aus schwefelsaurem Natron, was man berücksichtigen muss.

[1]) Prüfung d. Reagentien, 2. Aufl. S. 28.

γ) Chlor. Qualitativ nach Krauch: 50 ccm destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt wurde, soll nach Zusatz von 5—10 ccm „reiner" Salpetersäure keine Veränderung zeigen. (Diese Anordnung der Prüfung vermeidet eine etwaige Täuschung, die durch nicht absolut chloridfreies destillirtes Wasser hervorgerufen werden könnte.)

Quantitativ: Man neutralisirt mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaktion schadet nichts) und titrirt mit Silberlösung (S. 115).

δ) Schwere Metalle und Erden (nach Krauch): 20 g werden mit Wasser verdünnt und überschüssiges Ammon, Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch keine dunkle Färbung und keine Trübung bei Acid. nitric. pur. entstehen darf.

Eisen wird qualitativ in der vorher verdünnten Säure durch Rhodankalium gefunden, quantitativ durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Spuren von Eisen bestimmt man am besten auf kalorimetrischem Wege durch Rhodankalium, wofür Lunge (Zsch. f. angew. Ch. 1896, 3) genaue Anleitung giebt; vgl. darüber spätere Abschnitte dieses Werkes.

Jod. Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch, dass bei $^1/_{200}$ Proc. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen) und dass der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches in der Salpetersäure aufgelöst sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, dass man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser giebt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Ueberschuss von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaktion verschwinden.

Oder man reducirt zum Nachweise des Jods zunächst die etwa vorhandene Jodsäure durch kurz andauerndes Behandeln mit chemisch reinem Zink, wobei die gebildete salpetrige Säure das Jod auch aus Jodwasserstoff frei macht. Hierauf schüttelt man kräftig mit Schwefelkohlenstoff.

Nach der Pharm.-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins[1]) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zinks.

[1]) Arch. Pharm. 1887, 93.

Anhang.

Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure etc.)

Solche Gemische werden in den Säurefabriken hergestellt, um sie für Nitrirungszwecke an Theerfarben- und Sprengstofffabriken zu liefern. Andererseits kommen aus diesen Fabriken Abfallsäuren, welche neben den ursprünglichen Komponenten (von denen natürlich die Salpetersäure zum grossen Theile verschwunden ist) viel salpetrige Säure und organische Bestandtheile enthalten; die letzteren nicht gerade in erheblicher Menge. Diejenigen Abfallsäuren, welche grosse Mengen organischer Bestandtheile enthalten und dadurch theerige Beschaffenheit angenommen haben, wie die Reinigungssäuren von der Benzol- und Mineralölfabrikation, werden hier nicht berücksichtigt. Diese letzteren enthalten keine Salpetersäure und können durch Verdünnung ihres „Theers" grossentheils beraubt werden (er besteht grossentheils aus Pyridinbasen, kondensirten Kohlenwasserstoffen etc.).

Nach Guttmann enthält die Abfallsäure im Durchschnitt folgendes:

	Vom Nitroglycerin	Von Nitrocellulose	Von Nitrobenzol, Pikrinsäure etc.
HNO_3 . .	10	10	1
H_2SO_4 . .	70	80	65
H_2O . . .	20	10	34
	100	100	100

Auf niedere Stickstoffoxyde und organische Bestandtheile ist also hier keine Rücksicht genommen.

In den Mischsäuren etc. werden folgende Bestandtheile bestimmt:

1. ***Schwefelsäure.*** Man wägt 2—3 g in einer Kugelhahnpipette (vgl. bei rauchender Schwefelsäure) ab, lässt sie in eine kleine Porzellanschale laufen und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbad unter Zusatz von ein wenig Wasser (zur Zerstörung aller Nitrosylschwefelsäure), bis selbst beim Umschwenken kein salpetriger Geruch mehr wahrzunehmen ist. Die Austreibung der Salpetersäure wird befördert, wenn man hin und wieder vorsichtig auf die Säure bläst und die Schale umschwenkt. Dann spült man ihren Inhalt in ein Becherglas und titrirt mit N.- oder $^1/_2$ N.-Natron und Methylorange, was nur Schwefelsäure anzeigt.

Natürlich könnte man die Schwefelsäure auch durch Chlorbaryumfällung bestimmen, aber obiges Verfahren hat den Vortheil, dass man

eine ganze Anzahl Proben in verschiedenen Schälchen auf einmal abrauchen lassen kann und dann nur auszutitriren braucht, was viel Zeit erspart.

2. ***Salpetrige Säure*** bestimmt man durch Einlaufenlassen der Säure in abgemessene $^1/_2$ N.-Chamäleonlösung (Genaueres im nächsten Abschnitt bei Prüfung der nitrosen Schwefelsäure; auch S. 291). Sie kann als HNO_2 oder N_2O_3 oder auch als Untersalpetersäure, N_2O_4, berechnet werden: im letzteren Falle zeigt jedes ccm des Halbnormalchamäleons 0,0230 g N_2O_4 an; wenn also x die ccm des angewendeten Chamäleons, y die ccm der zu dessen Entfärbung verbrauchten Säure, s das specifische Gewicht desselben bedeutet, so ist die $N_2O_4 = \frac{23\,x}{y}$ in g pro Liter der Säure oder $\frac{2{,}3\,x}{y\,s}$ der Gehalt der Säure an N_2O_4 in Gewichtsprocenten.

3. ***Salpetersäure.*** Man wägt 2—3 g in der Kugelhahnpipette ab, lässt vorsichtig in viel Wasser einlaufen und titrirt die Gesammtsäure mit Normalnatron. Als Indikator kann man Lackmus anwenden, muss aber dann längere Zeit kochen; man kann aber auch Methylorange in der Kälte verwenden, trotz der salpetrigen Säure, wenn man in der S. 71 f. angegebenen Art verfährt. Von dem Ergebniss zieht man die nach 1 und 2 bestimmte Schwefelsäure und Salpetrigsäure ab (indem man für je 0,049 g H_2SO_4 und je 0,038 g N_2O_3 oder 0,046 g N_2O_4 ein ccm Normalnatron rechnet); der Unterschied in ccm $\times$ 0,063 = HNO_3.

4. ***Salpetersäure + Salpetrigsäure*** (resp. Untersalpetersäure) wird durch das Nitrometer nach S. 292 bestimmt, und dadurch die Bestimmung 2 + 3 kontrolirt.

Schwefelsäurefabrikation.

Ausgangsmaterialien.

Diese sind sämmtlich schon beschrieben worden: Schwefel (S. 238), Gasschwefel (S. 242), Schwefelkies (S. 244), Zinkblende (S. 256), Chilisalpeter (S. 270), Salpetersäure (S. 279).

Betriebskontrole.

Man beobachtet beim Bleikammerbetriebe eine ganze Anzahl von Faktoren, welche für den regelmässigen und günstigen Verlauf des Processes zusammenwirken müssen, nämlich die Temperatur an verschiedenen Stellen des Systems, die Farbe der Kammergase, die Zugverhältnisse, die Stärke der Tropf- und Bodensäure, der Gay-Lussac- und Gloversäure (auch die Temperatur der letzteren), den Gehalt der Säuren an Stickstoffoxyden, die Zusammensetzung der Gase etc.

Es ist nicht Sache dieses Werkes, die dabei zu beachtenden Regeln und die daraus zu ziehenden Schlüsse ausführlich zu erörtern; man findet dies im 7. Kapitel von Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, I, 409 ff. Hier sind nur die dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden, soweit sie dem Chemiker obliegen, zu beschreiben.

Untersuchung der Gase.

Wir haben zu unterscheiden: Eintrittsgase, Kammergase von verschiedenen Stellen des Systems und Austrittsgase hinter dem Gay-Lussacthurm.

Die Untersuchung der Eintrittsgase (Röstgase von den Schwefel-, Pyrit-, Blendeöfen) ist bei der Erzeugung der schwefligen Säure beschrieben worden (S. 263). Sie erstreckt sich also nur auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds. Die Bestimmung des Sauerstoffs daneben vorzunehmen, ist unnöthig, da dieser im reciproken Verhältnisse zu den Säuren des Schwefels stehen muss.

Die Untersuchung der Kammergase erfolgt meist nur durch Beobachtung ihrer Farben (vor allem im hinteren Theile des Systems und am Ausgange), der Temperatur (vermittelst an verschiedenen Stellen der Kammerwand eingelassener Thermometer) und Messung des Druckes, unter dem sie stehen, wozu die S. 158 ff. beschriebenen Manometer und

Anemometer dienen, der aber oft nur in ganz roher Weise durch Lüften von Stopfen oder hydraulisch abgesperrten Glocken beobachtet wird.

Eine chemische Analyse der Kammergase wird in der Regel nicht vorgenommen; sie ist sehr umständlich und zeitraubend; auch ist unter gewöhnlichen Umständen wenig daraus zu lernen, da es beim laufenden Betriebe kaum möglich ist, wirkliche Durchschnittsproben zu erhalten, und sie ist auch gar nicht nöthig, da der Betrieb ganz gut nach den Analysen der Eintritts- und Austrittsgase geregelt werden kann. Sollen für einen bestimmten Zweck einmal ausnahmsweise die Kammergase untersucht werden, so kann dies im Ganzen nach den für die Untersuchung der Austrittsgase vorgeschriebenen Methoden geschehen. Für genauere Untersuchungen sei auf die von Lunge und Naef angewendeten Methoden verwiesen (Chem. Ind. 1884, 5).

Untersuchung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacthurm. Diese Gase werden in erster Linie auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, was einer der wichtigsten Faktoren für Regelung des Betriebs im Ganzen und für diejenige der Schieberstellung im Austrittsrohre im Besonderen ist. In den nichtenglischen Fabriken begnügt man sich meist mit dieser Bestimmung, während in den englischen in Folge der gesetzlichen Vorschriften die Endgase auch auf ihren Säuregehalt untersucht werden müssen. Da auch anderwärts die letztere Art der Untersuchung zuweilen von Wichtigkeit sein kann, so wird sie im Folgenden ebenfalls beschrieben werden.

1. ***Bestimmung des Sauerstoffes.*** Man absorbirt den Sauerstoff aus dem Gase und bestimmt ihn durch die Volumverminderung. Zur Absorption dient in der Praxis entweder die alkalische Lösung von Pyrogallol, welche aber sehr häufig erneuert werden muss und dadurch Mühe und Kosten verursacht, oder viel besser feuchter Phosphor in ganz dünnen Stengelchen, mit dem man viele Hunderte von Analysen hintereinander vornehmen kann. Nur ist zu beachten, dass der Phosphor bei Temperaturen unter 16° auf den Sauerstoff nicht einwirkt; wenn also die Bestimmung an einem kälteren Orte vorgenommen werden muss, so muss das Absorptionsgefäss in passender Weise etwas erwärmt werden.

Da das Wasser auch die Säuren aufnehmen würde, so muss das Gas vor Absorption des Sauerstoffs durch eine Lösung von Natron streichen.

Wenn man nur, wie dies das Gewöhnlichste ist, im Laufe des Tages mehrmals Einzelproben machen will, so braucht man keinen Aspirator anzuwenden; es genügt, dazu die Gasbürette selbst zu verwenden, in die man 3—4mal hintereinander aus der dazu bestimmten Oeffnung im Gasabzugsrohre oder sonst woher Gas aussaugt und wieder ausstösst, worauf man annehmen kann, dass man nun das Gas aus dem Innern des Austrittsrohres in die Bürette bekommt und zur Analyse desselben schreitet.

Sehr empfehlenswerth ist es allerdings, daneben noch eine Dauerprobe zu machen, d. h. während des ganzen Tages und der Nacht das Gas langsam in ein Gefäss abzusaugen, aus dem man dann eine Probe zur Analyse entnimmt. Hierzu kann man einen beliebigen Aspirator aus Holz oder auch aus Metall verwenden, wenn man vorher die Säuren aus dem Gase entfernt. Dazu kann also z. B. ganz vorzüglich der weiter unten für die Bestimmung der Säuren selbst beschriebene Apparat dienen. Sonst kann man aber auch einfachere Vorrichtungen anwenden; nur müssen sie gestatten, in 24 Stunden mindestens 10 Liter anzusaugen und zu messen, um eine brauchbare Durchschnittsprobe zu erhalten.

Die Beschreibung und Abbildung eines sehr guten Apparates zur Untersuchung der Endgase von Strype findet sich in Lunge's Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 453. Die von Davis (Chem. News **41**, 188), Lovett (J. Soc. Chem. Ind. 1882, 210) und Pringle (ebend. 1883, 53) beschriebenen Apparate besitzen keinen besonderen Werth.

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt am besten durch feuchten Phosphor in einem Orsat-Apparate (S. 195) mit zwei Absorptionsgefässen, von denen das erste mit Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite mit sehr dünnen Stengelchen von Phosphor gefüllt ist. Die Manipulation ist ganz dieselbe wie bei den Analysen der Rauchgase (S. 196). Man beachte aber namentlich, dass die Temperatur mindestens 16°, besser 18°, betragen muss, andernfalls muss der Apparat etwas erwärmt werden (S. 297).

Von anderen Apparaten sei angeführt der von Cl. Winkler abgeänderte Lindemann'sche Apparat (Winkler, Techn. Gasanalyse, 2. Aufl., S. 94), Fig. 102. Die Messröhre *A* trägt oben einen Dreiweghahn; sie hält 100 ccm, wovon die untersten 25 ccm in dem cylindrischen Theile enthalten sind, der in $^1/_{10}$ ccm getheilt ist. *B* ist das mit dünnen Phosphorstengelchen gefüllte Absorptionsgefäss, *C* die Niveauflasche. Die Handhabung ist genau wie beim Orsat-Apparat, von dem in der That der vorliegende nur ein Abschnitt ist.

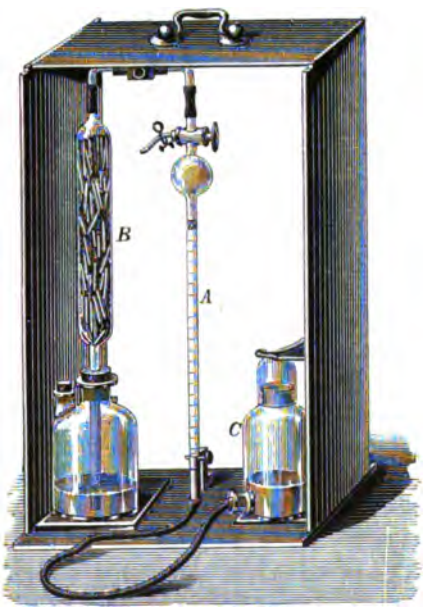
Der Apparat von M. Liebig (Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I, 700) arbeitet mit Pyrogallol-Kali; man saugt das Gas vermittelst eines Kautschukbeutels in eine 50 ccm-Pipette und drückt es aus dieser durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in ein graduirtes Messrohr.

2. ***Untersuchung auf Säuren.*** Will man nur die noch vorhandene SO_2 ermitteln, so lässt sich dies nicht nach der Reich'schen Methode (S. 263) thun, weil dabei die salpetrigen Gase störend wirken. Man saugt deshalb ein bestimmtes Volumen der Austrittsgase durch Sodalösung und giesst letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit

wird erwärmt und mit Chlorbaryum gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 95,77 ccm schwefliger Säure.

Für eine vollständigere Untersuchung dienen die folgende Vorschriften (aus Lunge's Taschenbuch, 2. Aufl., S. 121 ff.). Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie diejenigen des Stickstoffs andererseits alle zusammen, gleichviel auf welcher Oxydationsstufe sie stehen. Folgende Vorschriften stimmen im Wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen überein, sind jedoch in einigen analytischen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse modificirt.

Fig. 102.



Man saugt kontinuirlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussacthurm austretenden Gase mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators ab, und zwar mindestens $^1/_2$ cbm (in England 24 Kubikfuss = 0,68 cbm). Das abgesaugte Volumen V muss man hinreichend genau messen können, z. B. durch Aichung des Aspirators oder mittels eines Gaszählers; es wird mittels der Tabellen auf 0^0 und 760 mm reducirt und heisst nun V^1. Um praktische Vergleichungen zu ermöglichen, giebt man bei den Berichten die Anzahl von Kubikmetern Kammerraum für jedes in den 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probirloches von dem Punkte, wo die Gase den Thurm verlassen. Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Oeffnung der Einlassröhren darf nicht über $^1/_2$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g Na_2O pro Liter), die vierte 100 ccm destillirtes Wasser. Die Gase werden untersucht 1. auf Gesammtacidität (gemessen als SO_3), 2. Schwefel, 3. Stickstoff in Form von Säuren, letztere beide gemessen in Gramm pro Kubikmeter des Gases (reducirt auf 0^0 und 760 mm). Man verfährt wie folgt:

Man vereinigt den Inhalt der vier Flaschen, spült mit wenig Wasser nach und theilt das Ganze in drei Theile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 l) zurücktitrirt und dadurch der Gesammtgehalt an Säuren: SO_2, H_2SO_4, N_2O_3, HNO_3, gemessen; die verbrauchten Kubikcentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Ueberschuss bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit wegnimmt, dass nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne dass überschüssige SO_2 da wäre. Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g kryst. Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält, setzt noch 20—25 ccm koncentrirte reine Schwefelsäure zu und lässt erkalten, worauf man das mit Chamäleon etc. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem konstant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch NO dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $^1/_4$—1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydirte Eisenoxydul wird zurücktitrirt mittels einer Halbnormal-Chamäleonlösung, d. i. einer solchen, welche pro Kubikcentimeter 0,004 g Sauerstoff abgiebt (Bereitung und Prüfung derselben im Anhange); die verbrauchten Kubikcentimeter desselben heissen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muss man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titrirt; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleon heissen z. Man findet nun die gesuchten Grössen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen;

1. Gesammtacidität, ausgedrückt in g SO_3 pro Kubikmeter $= \frac{0{,}120\,(100-x)}{V^1}$.

2. Schwefel in g pro Kubikmeter $= \frac{0{,}008\,(600-6x-z+y)}{V^1}$.

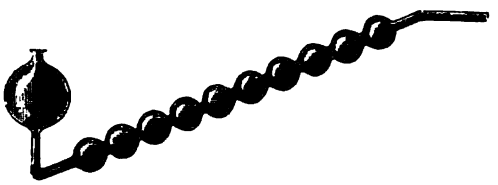
3. Stickstoff in g pro Kubikmeter $= \frac{0{,}007\,(z-y)}{V^1}$.

Statt der eben beschriebenen, etwas umständlichen und langwierigen Methode kann man sich für die meisten Fälle mit einer einfachen Be-

stimmung der Gesammtacidität begnügen und diese dann mit Zehntel-Normalnatron und Phenolphtaleïn entweder nach Lunge in dem S. 267 beschriebenen Apparate oder in der unten beschriebenen Zehnkugelröhre vornehmen. (In England ist die erlaubte Maximalgrenze 4 Grains pro Kubikfuss = 9,15 g SO_3 pro cbm des Kamingases.)

3) ***Stickoxyd*** kann immer noch in den Austrittsgasen enthalten sein, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen sind. Will man es bestimmen, so schaltet man zwischen der letzten Flasche des in vorigem Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator ein Zehnkugel-Absorptionsrohr, Fig. 103, ein. Man füllt es mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spec. Gewicht zu. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriollösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte = 2 z ccm Chamäleon ist) und titrirt

Fig. 103.



die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die verbrauchten ccm des letzteren heissen u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht (30 + u — 2z) ccm Halbnormal-Chamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolums V^1:

$$N = \frac{0{,}007\ (30 + u - 2z)}{3\ V^1}.$$

Statt des hier abgebildeten Absorptionsrohres kann man auch eine Winkler'sche Schlange oder ein sonst passendes Instrument anwenden.

Zur Prüfung, ob alles Stickoxyd absorbirt ist, kann man nach Lunge (Zsch. angew. Ch. 1890, 568) das von ihm (theilweise nach Ilosvay) abgeänderte Griess'sche Reagens (α-Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugelröhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf höhere Stickoxyde (salpetrige Säure) prüft. Es wurde dabei auch bei möglichst vollkommener Absorption eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Röthung mit dem genannten Reagens konstatirt.

Nach Divers (Journ. Chem. Soc. 1899, **75**, 82) soll sich eine concentrirte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit sehr gut zur Absorption des Stickoxydes bei Gasanalysen eignen.

Eine Bestimmung des Stickoxyduls in Kammer- oder Austrittsgasen ist bisher wohl nie ausgeführt worden, weil die für jenes Gas vorhandenen Bestimmungsmethoden bei den hier in Frage kommenden, jedenfalls äusserst kleinen Mengen im Stiche lassen. Die hier zu erwähnenden Methoden sind deshalb bisher kaum bei Bleikammern zur Anwendung gelangt.

Winkler[1]) schlägt vor, ein bedeutendes Volumen des Kammergases durch koncentrirte Schwefelsäure von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, durch feuchten Phosphor von Sauerstoff zu befreien, es hierauf mit einem seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden Volumen Wasserstoff zu mischen und endlich über schwach erhitzten Palladiumasbest zu leiten. Unter solchen Umständen würde das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt, welches in Salzsäure aufzufangen und gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen wäre.

Lunge[2]) räth, einem grösseren, durch koncentrirte Kalilauge von sauren Bestandtheilen befreiten Gasvolumen das Stickoxyd durch Schütteln mit Chamäleon zu entziehen und das Stickoxydul mit Alkohol auszuschütteln. Wird dann das aus dem Alkohol wieder entbundene Gas durch Ueberleiten über einen elektrisch glühenden Palladiumdraht nach der Gleichung:

$$N_2O = 2N + O;\ 2\ \text{Vol.} = 2\ \text{Vol.} + 1\ \text{Vol.}$$

zersetzt, so wird das Stickoxydul aus der Volumvermehrung gefunden.

4. ***Verluste an Schwefel.*** Lunge (Dingl. Journ. 226, 634: Sodaind. 2. Aufl., I, 460) hat eine Formel berechnet, die gestattet, aus der Menge des Sauerstoffs in den Endgasen die Menge des verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzterem ergiebt. Diese Formel ist:

$$x = (20{,}95 - a)\ 0{,}009637\ \frac{1}{1{,}00367\ t}\ \frac{h}{760},$$

worin x die Menge des gesammten verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase, a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Procent, t die Temperatur desselben, h den Luftdruck bedeutet.

Untersuchung der Betriebssäuren.

Man sieht jeden Tag mehrmals nach, was die Stärke der aus den Säuretischen im Innern der Bleiklammern heraustropfenden Säure ist, und überzeugt sich auch mindestens durch eine rohe Probe von deren

[1]) Anl. z. chem. Unters. d. Industriegase 1876, II, 429.

[2]) Sodaind., 1. Aufl., II, 951.

Gehalt an nitroser Säure. Natürlich kann man diesen auch durch Titriren mit Chamäleon genauer ermitteln. Ebenso nimmt man auch Proben von der Bodensäure.

Zur Aufnahme der Tropfsäure empfiehlt Lunge (Sodaind., 2. Aufl., I, 360) statt der gewöhnlichen grösseren Cylinder mit Baumé-Spindeln von voller Länge die in der Hermania in Schönebeck eingeführten, nur 20 ccm haltenden Cylinder mit kleinen, nur ca. 20 Baumé-Grade umfassenden Aräometern, in denen sich die Säure sehr schnell (etwa alle 10 Minuten) erneuert.

Zur schnellen, rohen Ermittelung des „Nitrose"-Zustandes der Tropfsäure giebt Lunge folgende, einem System von 4 Probirstellen angepasste Anleitung. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagircylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, dass dem Augenmaasse nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt werden. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Reagirgestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine koncentrirte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei grösserem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch grösserem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Durch blossen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaktion auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mässig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaktion zeigen.

Bei Gegenwart von Selen ist die Eisenvitriolprobe nicht so leicht anzuwenden, gelingt aber bei einiger Uebung doch.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren in der Schwefel-

säure bediente man sich früher allgemein der Kaliumbichromatmethode, die aber wohl überall mit der Chamäleonmethode vertauscht worden ist, da der Uebergang bei der letzteren ungleich schärfer als bei der ersteren (aus braun nach braungrün, gelbgrün und schliesslich blaugrün) zu beobachten ist. Wir sehen daher von ihrer Beschreibung ab. Die Chamäleonmethode siehe bei der Gay-Lussac-Säure, S. 305.

Man hat versucht, durch Messung der aus den Säuretischen abtropfenden Säure auch die Menge der täglich producirten Schwefelsäure abzuleiten. Dies ist aber nach Lunge (Zsch. angew. Ch. 1889. 265) völlig unzulässig. Die Tropftische werden nämlich bei dieser Methode als Anprallflächen wirken und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel grösseren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und gegenüber Reaktion der Kammergase.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man also direkt aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben kommunicirendes Gefäss, in welchem ein mit einem Maassstabe verbundener Schwimmer steht, beobachten lässt. Zweckmässig legt man sich für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus welcher man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man ihre in den einzelnen Kammern producirte Gewichtsmenge.

Prüfung der Gloversäure. Man ermittelt deren Stärke (60 bis 62° B.) und ihre Temperatur, falls sie gleich wieder auf den Gay-Lussac gepumpt werden soll; dann ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen, wenn sie davon mehr als Spuren enthält. (Prüfung auf diese bei dem Endprodukte, d. h. der fertigen Schwefelsäure, S. 317.) Die Prüfung erfolgt dann ganz wie bei der „Nitrose“ vom Gay-Lussac, S. 305.

Prüfung der Gay-Lussacsäure (Nitrose). Meist bestimmt man in dieser nur die salpetrige Säure, welche allerdings darin nicht in freiem Zustande, sondern als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$, enthalten ist. Nur in schlechten Nitrosen kommt daneben noch Salpetersäure vor, was man durch Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Nitrometer ermittelt.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt heut wohl nirgends mehr nach der Bichromatmethode (s. o.), sondern allgemein nach der Chamäleonmethode, und zwar in der ihr von Lunge gegebenen Form, nachdem dieser (Berl. Ber. **10**, 1075) die Ungenauigkeit aller früheren Methoden nachgewiesen hatte, bei denen leicht ein Entweichen

von Stickoxyd und eine Bildung von Salpetersäure vor der Einwirkung des Chamäleons stattfand. Man bedient sich dabei der Halbnormal-Chamäleonlösung, deren Bereitung und Titerstellung S. 94 ff. beschrieben worden ist. Wesentlich ist, dass immer die nitrose Säure in das Chamäleon einfliessen muss, nie umgekehrt. Man verfährt also wie folgt: Man bringt die nitrose Schwefelsäure in eine Glashahnbürette und lässt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge $^1/_2$ N.-Chamäleon einfliessen, bis die Farbe eben verschwunden ist. (Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion zu langsam vor sich; bei zu hoher Temperatur scheidet sich braunes MnO_2 aus, was lästig ist, aber immer noch die Arbeit zu Ende zu führen gestattet, da es sich später wieder auflöst.) Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man immer berücksichtigt, dass jedes Kubikcentimeter desselben 0,0095 g N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Chamäleon. Die Menge des Chamäleons heisse z, die der darauf verbrauchten Nitrose y. Man erfährt die Menge von N_2O_3 in g pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{95\,x}{y}$. Statt 9,5 setzt man für NO_3H: 15,75; für Salpetersäure von 36° B. (bei 15° C.) 29,77; für Salpetersäure von 40° B.: 25,52; für $NaNO_3$: 21,25.

Folgende Tabelle (S. 306) erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm Halbnormal-Chamäleon anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Kubikcentimeter der Nitrose, in der Spalte a der Gehalt in g pro Liter, in b der Gehalt in Gewichtsprocenten bei Annahme von 60grädiger Nitrose. (Bei anderem spec. Gewicht erfährt man die Gewichtsprocente, indem man die Zahlen der Spalte a durch 10 × dem spec. Gewicht der Säure dividirt.)

Riegler (Z. anal. Ch. **36**, 665) will die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd gasvolumetrisch bestimmen:

$$HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3.$$

Grützner (Arch. Pharm. 35, 241) bestimmt Nitrite durch Reduktion von Chlorsäure zu Chlorid, das dann nach Volhard's Methode (S. 115) titrirt wird: $3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$.

Die Bestimmung des Gesammtgehalts an Stickstoffsäuren in der Nitrose erfolgt ganz allgemein durch das Nitrometer, dessen Gebrauch gerade für die Untersuchung der Nitrose schon S. 124 f. beschrieben ist. Wenn die Säure neben N_2O_3 noch merkliche Mengen von SO_2 enthält (der Geruch ist hierfür ein hinreichend feines Reagens), so setzt man derselben im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu; ein grösserer Ueberschuss davon stört den Process sehr.

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen

bei Anwendung von 50 ccm Halbnormal-Chamäleonlösung, ausgedrückt in NO_3H, NO_3Na, Salpetersäure von 36° und von 40° Baumé bei 15°C. Die Gewichtsprocente beziehen sich auf 60grädige Schwefelsäure als Einheit.

Verbr. Säure	NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° Baumé		Salpetersäure 40° Baumé	
y ccm	a g pro Liter	b Gew.-Procent	a g pro Liter	b Gew.-Procent	a g pro Liter	b Gew.-Procent	a g pro Liter	b Gew.-Procent
10	78·8	4·62	106·2	6·22	148·9	8·71	127·7	7·48
11	71·6	4·20	96·5	5·65	135·3	7·92	116·0	6·80
12	65·7	3·85	88·5	5·18	124·2	7·27	106·4	6·23
13	60·6	3·55	81·7	4·78	114·5	6·70	98·2	5·75
14	56·2	3·28	75·9	4·44	106·0	6·20	90·9	5·31
15	52·5	3·07	70·8	4·14	97·3	5·80	85·0	4·97
16	49·3	2·89	66·4	3·91	93·2	5·45	79·9	4·68
17	46·3	2·71	62·5	3·65	87·5	5·12	75·0	4·39
18	43·7	2·56	59·0	3·45	82·6	4·84	70·8	4·15
19	41·5	2·43	55·9	3·27	78·4	4·58	67·2	3·95
20	39·3	2·30	53·1	3·11	74·3	4 34	63 7	3·73
21	37·5	2·19	50·6	2·96	70·9	4·14	60·7	3·55
22	35·7	2·09	48·3	2·82	67·5	3·95	57·8	3·39
23	34·2	2·00	46·3	2·71	64·6	3·77	55·3	3·24
24	32·8	1·92	44·4	2·60	62·0	3·62	53·0	3·11
25	31·5	1·84	42·5	2·49	59·4	3·47	51·0	2·98
26	30·3	1·77	40·8	2·39	57·1	3·33	49·0	2·87
27	29·1	1·71	39·4	2·30	55·0	3·23	47·3	2·76
28	28·1	1·64	38·0	2·22	53·0	3·10	45·5	2·66
29	27·1	1·58	36·7	2·15	51·1	2·98	44·0	2·57
30	26·3	1·54	35·5	2·08	49·6	2·91	42·5	2·49
31	25·5	1·49	34·3	2·01	48·2	2·82	41·3	2·42
32	24·6	1·44	33·3	1·95	46·5	2·72	40·0	2·34
33	23·9	1·40	32 3	1·89	45·0	2·64	38·6	2·27
34	23·2	1·36	31·3	1·84	43·7	2·56	37·5	2·20
35	22·5	1·32	30·4	1·78	42·5	2·49	36·5	2·13
36	21·9	1·28	29·5	1·73	41·3	2·42	35·5	2·07
37	21·3	1·25	28·7	1·68	40·3	2·36	34·5	2·02
38	20·7	1·21	28·0	1·64	39·3	2·28	33·5	1·96
39	20·2	1·18	27 3	1·60	38·2	2·23	32·7	1·91
40	19·7	1·15	26·6	1·56	37·2	2·17	31·8	1·86
41	19·2	1·12	25·9	1·52	36·3	2·12	31·1	1·81
42	18·8	1·10	25·3	1·48	35·5	2·08	30·4	1·78
43	18·3	1·07	24·7	1·45	34·5	2·02	29·7	1·74
44	17·9	1·05	24·2	1·42	33·8	1·98	29·0	1·70
45	17·5	1·02	23·6	1·38	33·1	1·93	28·3	1·66
46	17·1	1·00	23·1	1·35	32·3	1·89	27·6	1·62
47	16·8	0 98	22·6	1·32	31·7	1·85	27·1	1·59
48	16·4	0·96	22·2	1·30	31·0	1·81	26·6	1·56
49	16·1	0·94	21·7	1·27	30·3	1·78	26·0	1·53
50	15·8	0·925	21·3	1·25	29·8	1·74	25·6	1·50
55	14·4	0·835	19·3	1·13	27·2	1·58	23·3	1·35
60	13·1	0·765	17·7	1·04	24·6	1·44	21·2	1·24
65	12·1	0·705	16·4	0·96	22·8	1·33	19·6	1·14
70	11·2	0·655	15·2	0·89	21·0	1·23	18·0	1·06
75	10·5	0·615	14·15	0·827	19·8	1·16	17·05	1·00
80	9·85	0·575	13·3	0·778	18·6	1·09	15·9	0·93
85	9·2	0·538	12·5	0·730	17·4	1·02	15·1	0·87
90	8·7	0·510	11·8	0·692	16·4	0·965	14·1	0·825
95	8·3	0·485	11·2	0·655	15·6	0·915	13·5	0·785
100	7·9	0·462	10·6	0·620	14·9	0·875	12·8	0·750

Das gefundene Gasvolumen muss man nach Beobachtung des Thermometers und Barometers mittels der Tabellen VI und VII auf 0° und 760 mm reduciren, wenn man nicht das Gasvolumeter (S. 130) angewendet hat, bei dem die reducirten Gasvolume direkt abgelesen werden. Im letzteren Falle wird man noch eher als beim einfachen Nitrometer lieber zur Anwendung eines besonderen Reaktionsgefässes greifen (S. 136) und nur die Gasmessung im Gasmessrohre vornehmen.

Aus dem reducirten Volumen des Stickoxyds berechnet man die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle, bei der darauf Rücksicht genommen ist, dass verschiedene Fabriken die Resultate auf verschiedene Einheiten zurückführen, und dass diese Bestimmungsart auch ausserhalb der Schwefelsäurefabriken gebraucht wird. Die Spalte a bedeutet immer Milligramme, die Spalte b Gewichtsprocent für den Fall, dass man 1 ccm Säure von 60° Baumé angewendet hat (für andere spec. Gewichte sind die Zahlen von a zu Grunde zu legen, vgl. S. 305).

ccm NO	N		NO		N_2O_3	
	a	b	a	b	a	b
1	0·627	0·0366	1·343	0·0785	1·701	0·0995
2	1·254	0·0732	2·686	0·1570	3·402	0·1990
3	1·881	0·1098	4·029	0·2355	5·103	0·2985
4	2·508	0·1464	5·372	0·3140	6·804	0·3980
5	3·135	0·1830	6·715	0·3925	8·506	0·4975
6	3·762	0·2196	8·058	0·4710	10·206	0·5970
7	4·389	0·2562	9·401	0·5495	11·907	0·6965
8	5·016	0·2928	10·744	0·6280	13·608	0·7960
9	5·643	0·3294	12·087	0·7065	15·309	0·8955

ccm NO	NO_3H		Salpetersäure 36° B		Salpetersäure 40° B.		$NaNO_3$	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2·820	0·1648	5·331	0·3116	4·570	0·2671	3·805	0·2225
2	5·640	0·3296	10·662	0·6232	9·140	0·5342	7·610	0·4450
3	8·460	0·4944	15·993	0·9348	13·711	0·8013	11·415	0·6675
4	11·280	0·6592	21·324	1·2464	18·282	1·0684	15·220	0·8900
5	14·100	0·8240	26·655	1·5580	22·852	1·3355	19·025	1·1125
6	16·920	0·9888	31·986	1·8696	27·423	1·6026	22·830	1·3350
7	19·740	1·1536	37·317	2·1812	31·993	1·8697	26·635	1·5575
8	22·560	1·3184	42·648	2·4928	36·564	2·1368	30·440	1·7800
9	25·380	1·4832	47·979	2·8044	41·134	2·4039	34·245	2·0025

100 Th. Salpetersäure 36° B. entsprechen 71,39 Th. reinem $NaNO_3$ oder 74,36 Th. 96proc. Chilisalpeter.

Verhältniss der drei Stickstoffsäuren zu einander. Um aus den Ergebnissen der Chamäleontitrirung und der Bestimmung des

Gesammtstickstoffs als NO im Nitrometer das gegenseitige Verhältniss von N_2O_3, N_2O_4 und NO_3H in einem durch Schwefelsäure absorbirten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren zu bestimmen, kann man folgende Formeln anwenden:

a = ccm NO, im Nitrometer gefunden.

b = ccm O, berechnet aus der Chamäleontitrirung (1 ccm O = 1,4300 mg, also 1 ccm halbnormales Chamäleon = 0,004 g = 2,797 ccm Sauerstoff).

x = vol. NO entspr. dem vorhandenen N_2O_3.

y = vol. NO - - - N_2O_4.

z = vol. NO - - - NO_3H.

Wenn $4b > a$, so setzt man:

$x = 4b - a$; $y = 2(a - 2b)$ oder $= a - x$.

Wenn $4b < a$, so setzt man:

$y = 4b$; $z = a - 4b$.

Das heisst: Wenn der Sauerstoff mehr als ausreicht, um alle Stickstoffsäuren als aus N_2O_4 bestehend zu denken, so berechnet man sie als solches: bei mehr Sauerstoff rechnet man den Ueberschuss auf NO_3H_2, bei weniger Sauerstoff das Deficit auf N_2O_3 um. In Wirklichkeit enthalten die gewöhnlichen Nitrosen keine Untersalpetersäure, so dass man besser den ganzen Sauerstoffbedarf (durch Chamäleontitrirung ermittelt) als N_2O_3 oder Nitrosylschwefelsäure, und den Rest des Stickstoffs als NO_3H rechnet.

Endprodukt: Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kommt in den Handel als Kammersäure von 50—53° B., als 60grädige Säure (vom Gloverthurm oder von Bleipfannen), als gewöhnliche 66grädige Säure (93—95 Proc.), als extra koncentrirte Säure (96—98 Proc.), als technisches Monohydrat (99½ Proc.) und als rauchende Schwefelsäure, von der wir später besonders handeln.

Die wirkliche Schwefelsäure, meist als Monohydrat bezeichnet, H_2SO_4, hat bei 0° das spec. Gewicht 1,853, bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, nach verschiedenen Beobachtern 1,8372 bis 1,8384. Sowohl der Zusatz von SO_3 als auch der von wenig Wasser erhöhen das specifische Gewicht, dessen Maximum (1,8415) um 98 Proc. herum liegt. Sie beginnt bei 290° zu sieden; anfangs entweicht etwas SO_3 und der Siedpunkt steigt bis 338°, wo etwa wieder 98 Proc. H_2SO_4 und 2 Proc. H_2O vorhanden sind. (Näheres Lunge, Sodaind., 2. Aufl., I, 101.)

In den meisten Fällen wird der Gehalt einer Schwefelsäure durch ihr specifisches Gewicht ermittelt. Hierbei kommen leider ausserhalb Englands überall Baumé-Aräometer zur Verwendung, über deren principielle Unsicherheit man S. 154 vergleichen möge. Abgesehen hiervon

sind die früheren Gehalts-Tabellen für Schwefelsäure, namentlich für die höheren Grade, ganz unzuverlässig. Wir geben daher ausschliesslich die folgende Tabelle, welche grösstentheils auf den Beobachtungen von Lunge und Isler (Z. angew. Ch. 1890, 131) beruht, ausgenommen die höheren Stärken (über 90 Proc.), welche von Lunge und Naef (Chem. Ind. 1883, 39) ermittelt waren.

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler u. Naef.

Spec. Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grād. Säure	Proc. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·000	0	0	0·07	0·09	0·12	0·14	0·001	0·001	0·001	0·001
1·005	0·7	1	0·68	0·83	1·06	1·33	0·007	0·008	0·011	0·013
1·010	1·4	2	1·28	1·57	2 01	2·51	0·013	0·016	0·020	0·025
1·015	2·1	3	1·88	2·30	2·95	3·68	0·019	0·023	0·030	0·037
1·020	2·7	4	2·47	3·03	3·88	4·85	0·025	0·031	0·040	0·050
1·025	3·4	5	3·07	3·76	4·82	6·02	0·032	0·039	0·049	0·062
1·030	4·1	6	3·67	4·49	5·78	7·18	0·038	0·046	0·059	0·074
1·035	4·7	7	4·27	5·23	6·73	8·37	0·044	0·054	0·070	0·087
1·040	5·4	8	4·87	5·96	7·64	9·54	0·051	0·062	0·079	0·099
1·045	6·0	9	5·45	6·67	8·55	10·67	0·057	0·071	0·089	0·112
1·050	6·7	10	6·02	7·37	9 44	11·79	0·063	0·077	0·099	0·124
1·055	7·4	11	6·59	8·07	10·34	12·91	0·070	0·085	0·109	0·136
1·060	8·0	12	7·16	8·77	11·24	14·03	0·076	0·093	0·119	0·149
1·065	8·7	13	7·73	9·47	12·14	15·15	0·082	0·102	0·129	0·161
1·070	9·4	14	8·32	10·19	13·05	16·30	0·089	0·109	0·140	0·174
1·075	10·0	15	8.90	10·90	13·96	17·44	0·096	0·117	0·150	0·188
1·080	10·6	16	9·47	11·60	14·87	18·56	0·103	0·125	0·161	0·201
1·085	11·2	17	10·04	12·30	15·76	19·68	0·109	0·133	0·171	0·213
1·090	11·9	18	10·60	12·99	16·65	20·78	0·116	0·142	0·181	0·227
1·095	12·4	19	11·16	13·67	17·52	21·87	0·122	0·150	0·192	0·240
1·100	13·0	20	11·71	14·35	18.39	22·96	0·129	0·158	0·202	0·253
1·105	13·6	21	12·27	15·03	19·26	24·05	0·136	0·166	0·212	0·265
1·110	14·2	22	12·82	15·71	20·13	25·14	0·143	0·175	0·223	0·279
1·115	14·9	23	13·36	16·36	20·96	26·18	0·149	0·183	0·234	0·292
1·120	15·4	24	13·89	17·01	21·80	27·22	0·156	0·191	0·245	0·305
1·125	16·0	25	14·42	17·66	22·63	28·26	0·162	0·199	0·255	0·318
1·130	16·5	26	14·95	18·31	23·47	29·30	0·169	0·207	0·265	0·331
1·135	17·1	27	15·48	18·96	24·29	30·34	0·176	0·215	0·276	0·344
1·140	17·7	28	16·01	19·61	25·13	31·38	0·183	0·223	0·287	0·358
1·145	18·3	29	16·54	20·26	25·96	32·42	0·189	0·231	0·297	0·371
1·150	18·8	30	17·07	20·91	26·79	33·46	0·196	0·239	0·308	0·385
1·155	19·3	31	17·59	21·55	27·61	34·48	0·203	0·248	0·319	0·398
1·160	19·8	32	18·11	22·19	28·43	35·50	0·210	0·257	0·330	0·412
1·165	20·3	33	18·64	22·83	29·25	36·53	0·217	0·266	0·341	0·426
1·170	20·9	34	19·16	23·47	30·07	37·55	0·224	0·275	0·352	0·439
1·175	21·4	35	19·69	24·12	30·90	38·59	0·231	0·283	0·363	0·453
1·180	22·0	36	20·21	24·76	31·73	39·62	0 238	0·292	0·374	0·467
1·185	22·5	37	20·73	25·40	32·55	40·64	0·246	0·301	0·386	0·481
1·190	23·0	38	21·26	26 04	33·37	41·66	0·253	0·310	0·397	0·496
1·195	23·5	39	21·78	26·68	34·19	42·69	0·260	0·319	0·409	0·511
1·200	24·0	40	22·30	27·32	35·01	43·71	0·268	0·328	0·420	0·525
1·205	24·5	41	22·82	27·95	35·83	44·72	0·275	0·337	0·432	0·539
1·210	25·0	42	23·33	28·58	36·66	45·73	0·282	0·346	0·444	0·553
1·215	25·5	43	23·84	29·21	37·45	46·74	0·290	0·355	0·455	0·568
1·220	26·0	44	24·36	29·84	38·23	47·74	0·297	0·364	0·466	0·583
1·225	26·4	45	24·88	30·48	39·05	48·77	0·305	0·373	0·478	0·598
1·230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	0·612
1·235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0·320	0·391	0·502	0·626
1·240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0·513	0·640

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	0·655
1·250	28·8	50	27·29	33·43	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	0·669
1·255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	0·683
1·260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0 356	0·435	0·558	0·697
1·265	30·2	53	28·69	35·14	45·03	56·22	0·363	0·444	0·570	0·711
1·270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·582	0·725
1·275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0 462	0·593	0·740
1·280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	0·755
1·285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	0·770
1·290	32·4	58	31·04	38·03	48·73	60·85	0·400	0·490	0·629	0·785
1·295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	0·800
1·300	33·3	60	31·99	39·19	50·21	62·70	0·416	0·510	0·653	0·815
1·305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	0·830
1·310	34·2	62	32·94	40 35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	0·845
1·315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	0·860
1·320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	0·876
1·325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	0·892
1·330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	0·908
1·335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	0·923
1·340	36·6	68	35·71	43·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	0·938
1·345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	0·953
1·350	37·4	70	36·58	44·82	57·43	71·71	0·494	0·605	0·775	0·968
1·355	37·8	71	37·02	45·35	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	0·983
1·360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	0·998
1·365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0·633	0·812	1·014
1·370	39·0	74	38·32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	1·029
1·375	39·4	75	38·75	47·47	60·83	75·95	0·533	0·653	0·836	1·044
1·380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0·541	0·662	0·849	1·060
1·385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	1·075
1·390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	1·091
1·395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·886	1·107
1·400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	1·123
1·405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	81·01	0·581	0·711	0·912	1·138
1·410	42 0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	1·154
1·415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	1·170
1·420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	1·185
1·425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	1·200
1·430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	1·215
1·435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	1·230
1·440	44·1	88	44·14	54 07	69·29	86·51	0·636	0·779	0·998	1·246
1·445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	1·261
1·450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·05	0·651	0·798	1·023	1·277
1·455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·80	0·659	0·808	1·035	1·292
1·460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·817	1·047	1·307
1·465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	1·323
1·470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	1·338
1·475	46·4	95	46·83	57·37	73·51	91·79	0·691	0·846	1·084	1·354
1·480	46·8	96	47·21	57·83	74·10	92·53	0·699	0·856	1·097	1·370
1·485	47·1	97	47·57	58·28	74·68	93·25	0·707	0·865	1·109	1·385
1·490	47·4	98	47·95	58·74	75·27	93·98	0·715	0·876	1·122	1·400
1·495	47·8	99	48·34	59·22	75·88	94·75	0·723	0·885	1·134	1·417

Spec. Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grād. Säure	Proc. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·500	48·1	100	48·73	59·70	76·50	95·52	0·731	0·896	1·147	1·433
1·505	48·4	101	49·12	60·18	77·12	96·29	0·739	0·906	1·160	1·449
1·510	48·7	102	49·51	60·65	77·72	97·04	0·748	0·916	1·174	1·465
1·515	49·0	103	49·89	61·12	78·32	97·79	0·756	0·926	1·187	1·481
1·520	49·4	104	50·28	61·59	78·93	98·54	0·764	0·936	1·199	1·498
1·525	49·7	105	50·66	62·06	79·52	99·30	0·773	0·946	1·213	1·514
1·530	50·0	106	51·04	62·53	80·13	100·05	0·781	0·957	1·226	1·531
1·535	50·3	107	51·43	63·00	80·73	100·80	0·789	0·967	1·239	1·547
1·540	50·6	108	51·78	63·43	81·28	101·49	0·797	0·977	1·252	1·563
1·545	50·9	109	52·12	63·85	81·81	102 16	0·805	0·987	1·264	1·579
1·550	51·2	110	52·46	64·26	82·34	102·82	0·813	0·996	1·276	1·593
1·555	51·5	111	52·79	64·67	82·87	103·47	0·821	1·006	1·289	1·609
1·560	51·8	112	53·12	65·08	83·39	104·13	0·829	1·015	1·301	1·624
1·565	52·1	113	53·46	65·49	83·92	104·78	0·837	1·025	1·313	1·640
1·570	52·4	114	53·80	65·90	84·44	105·44	0·845	1·035	1·325	1·655
1·575	52·7	115	54·13	66·30	84·95	106·08	0·853	1·044	1·338	1·671
1·580	53·0	116	54·46	66·71	85·48	106·73	0·861	1·054	1·351	1·686
1·585	53·3	117	54·80	67·13	86·03	107·41	0·869	1·064	1·364	1·702
1·590	53·6	118	55·18	67·59	86·62	108·14	0·877	1·075	1·377	1·719
1·595	53·9	119	55·55	68·05	87·20	108·88	0·886	1·085	1·391	1·737
1·600	54·1	120	55·93	68·51	87·79	109·71	0·895	1·096	1·405	1·754
1·605	54·4	121	56·30	68·97	88·38	110·35	0·904	1·107	1·419	1·772
1·610	54·7	122	56·68	69·43	88·97	111·09	0·913	1·118	1·432	1·789
1·615	55·0	123	57·05	69·89	89·56	111·82	0·921	1·128	1·446	1·806
1·620	55·2	124	57·40	70·32	90·11	112·51	0·930	1·139	1·460	1·823
1·625	55·5	125	57·75	70·74	90·65	113·18	0·938	1·150	1·473	1·840
1·630	55·8	126	58·09	71·16	91·19	113·86	0·947	1·160	1·486	1·857
1·635	56·0	127	58·43	71·57	91·71	114·51	0·955	1·170	1·499	1·873
1·640	56·3	128	58·77	71·99	92·25	115·18	0·964	1·181	1·513	1·889
1·645	56·6	129	59·10	72·40	92·77	115·84	0·972	1·192	1·526	1·905
1·650	56·9	130	59·45	72·82	93·29	116·51	0·981	1·202	1·540	1·922
1·655	57·1	131	59·78	73·23	93·81	117·17	0·989	1·212	1·553	1·939
1·660	57·4	132	60·11	73·64	94·36	117·82	0·998	1·222	1·566	1·956
1·665	57·7	133	60·46	74·07	94·92	118·51	1·007	1·233	1·580	1·973
1·670	57·9	134	60·82	74·51	95·48	119·22	1·016	1·244	1·595	1·991
1·675	58·2	135	61·20	74·97	96·07	119·95	1·025	1·256	1·609	2·009
1·680	58·4	136	61·57	75·42	96·65	120·67	1·034	1·267	1·623	2·027
1·685	58·7	137	61·93	75·86	97·21	121 38	1·043	1·278	1·638	2·046
1·690	58·9	138	62 29	76·30	97·77	122·08	1·053	1·289	1·652	2·064
1·695	59·2	139	62·64	76·73	98·32	122·77	1·062	1·301	1·667	2·082
1·700	59·5	140	63·00	77·17	98·89	123·47	1·071	1·312	1·681	2·100
1·705	59·7	141	63·35	77·60	99·44	124·16	1·080	1·323	1·696	2·117
1·710	60·0	142	63·70	78·04	100·00	124·86	1·089	1·334	1·710	2·136
1·715	60·2	143	64·07	78·48	100·56	125·57	1·099	1·346	1·725	2·154
1·720	60·4	144	64·43	78·92	101·13	126·27	1·108	1·357	1·739	2·172
1·725	60·6	145	64·78	79·36	101·69	126·98	1·118	1·369	1·754	2·191
1·730	60·9	146	65·14	79·80	102·25	127·68	1·127	1·381	1·769	2·209
1·735	61·1	147	65·50	80·24	102·82	128·38	1·136	1·392	1·784	2·228
1·740	61·4	148	65·86	80·68	103·38	129·09	1·146	1·404	1·799	2·247
1·745	61·6	149	66·22	81·12	103·95	129·79	1·156	1·416	1·814	2·265
1·750	61·8	150	66·58	81·56	104·52	130·49	1·165	1·427	1·829	2·284

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grād. Säure	Proc. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·755	62·1	151	66·94	82·00	105·08	131·20	1·175	1·439	1·845	2·303
1·760	62·3	152	67·30	82·44	105·64	131·90	1·185	1·451	1·859	2.321
1·765	62·5	153	67·65	82·88	106·21	132·61	1·194	1·463	1·874	2·340
1·770	62·8	154	68·02	83·32	106·77	133·31	1·204	1·475	1·890	2·359
1·775	63·0	155	68·49	83·90	107·51	134·24	1·216	1·489	1·908	2·381
1·780	63·2	156	68·98	84·50	108·27	135·20	1·228	1·504	1·928	2·407
1·785	63·5	157	69·47	85·10	109·05	136·16	1·240	1·519	1·947	2·432
1·790	63·7	158	69·96	85·70	109·82	137·14	1·252	1·534	1·965	2·455
1·795	64·0	159	70·45	86·30	110·58	138·08	1·265	1·549	1·983	2·479
1·800	64·2	160	70·94	86·80	111·35	139·06	1·277	1·564	2·004	2·503
1·805	64·4	161	71·50	87·60	112·25	140·16	1·291	1·581	2·026	2·530
1·810	64·6	162	72·08	88·30	113·15	141·28	1·305	1·598	2·048	2·558
1·815	64·8	163	72·69	89·05	114·11	142·48	1·319	1·621	2·071	2·587
1·820	65·0	164	73·51	90·05	115·33	144·08	1·338	1·639	2·099	2·622
1·821	. .	. .	73·63	90·20	115·59	144·32	1·341	1·643	2·104	2 628
1·822	65·1	. .	73·80	90·40	115·84	144·64	1 345	1·647	2·110	2·635
1·823	. .	. .	73·96	90 60	116·10	144·96	1·348	1·651	2·116	2·643
1·824	65·2	. .	74·12	90·80	116·35	145·28	1·352	1·656	2·122	2·650
1·825	. .	165	74·29	91·00	116·61	145·60	1·356	1·661	2·128	2·657
1·826	65·3	. .	74·49	91·25	116·93	146·00	1·360	1·666	2·135	2·666
1·827	. .	. .	74·69	91·50	117·25	146·40	1·364	1·671	2·142	2·675
1·828	65·4	. .	74·86	91·70	117·51	146·72	1·368	1·676	2·148	2·682
1·829	. .	. .	75·03	91·90	117·76	147·04	1·372	1·681	2·154	2·689
1·830	. .	166	75·19	92·10	118·02	147·36	1·376	1·685	2·159	2·696
1·831	65·5	. .	75·35	92·30	118·27	147·68	1·380	1·690	2·165	2·704
1·832	. .	. .	75·53	92·52	118·56	148·03	1·384	1·695	2·172	2·711
1·833	65·6	. .	75·72	92·75	118·85	148·40	1·388	1·700	2·178	2·720
1·834	. .	. .	75·96	93·05	119·23	148·88	1·393	1·706	2·186	2·730
1·835	65·7	167	76·27	93·43	119·72	149·49	1·400	1·713	2·196	2·743
1·836	. .	. .	76·57	93·80	120·19	150·08	1·406	1·722	2·207	2·755
1·837	. .	. .	76·90	94·20	120·71	150·72	1·412	1·730	2·217	2·769
1·838	65·8	. .	77·23	94·60	121 22	151·36	1·419	1·739	2·228	2·782
1·839	. .	. .	77·55	95·00	121·74	152·00	1·426	1·748	2·239	2·795
1·840	65·9	168	78·04	95·60	122·51	152·96	1·436	1·759	2·254	2·814
1·8405	. .	. .	78·33	95·95	122·96	153·52	1·451	1·765	2·262	2·825
1·8410	. .	. .	79·19	97·00	124·30	155·20	1·458	1·786	2·288	2·857
1·8415	. .	. .	79·76	97·70	125·20	156·32	1·469	1·799	2·305	2·879
1·8410	. .	. .	80·16	98·20	125·84	157·12	1·476	1·808	2·317	2·893
1·8405	. .	. .	80·57	98·70	126·48	157·92	1·483	1·816	2·328	2·906
1·8400	. .	. .	80·98	99·20	127·12	158·72	1·490	1·825	2·339	2·920
1·8395	. .	. .	81·18	99·45	127·44	159·12	1·494	1·830	2·344	2·927
1·8390	. .	. .	81·39	99·70	127·76	159·52	1·497	1·834	2·349	2·933
1·8385	. .	. .	81·59	99·95	128·08	159·92	1·500	1·838	2·355	2·940

Eine Tabelle der Schwefelsäureprocente für das amerikanische Aräometer giebt Elliott im Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 45.

Die Werthe der Tabelle von Lunge, Isler und Naef gelten für die Temperatur 15° (bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum). Zur Reduktion auf andere Temperaturen hat Lunge eine ausgedehnte Tabelle berechnet (mitgetheilt in seinem Taschenbuche S. 128 bis 137).

Hier wird es genügen, die folgenden Durchschnittswerthe für die Veränderungen des spec. Gewichtes der Schwefelsäure für ± 1° Temperaturunterschied zu geben:

von 1·000 bis 1·170 = 0·0006		von 0° Bé. bis 30° Bé. = 0·07° Bé.	
- 1·170 - 1·450 = 0·0007		- 30° - - 45° - = 0·06° -	
- 1·450 - 1·580 = 0·0008		- 45° - - 65° - = 0·05° -	
- 1·580 - 1·750 = 0·0009		- 65° - - 66° - = 0·04° -	
- 1·750 - 1·820 = 0·0010			
- 1·820 - 1·840 = 0·0008			

Die neueste ausführliche Tabelle über diesen Gegenstand ist diejenige von P. Fuchs[1]).

Die folgende, in der chemischen Fabrik Griesheim ermittelte Tabelle wird manchem Praktiker willkommen sein:

Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 66° Baumé auf 15° C.

Man sucht die gefundenen Zehntelgrade in der ersten Vertikalspalte und die beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalzeile. Diejenige Zahl, welche senkrecht unter der beobachteten Temperatur und auf einer Linie mit der beobachteten Grädigkeit steht, zeigt die Grädigkeit bei 15° an.

°B.	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.	18° C.	19° C.
65·00	64·80	64·84	64·88	64·92	64·96	65·00	65·04	65·08	65·12	65·16
65·10	64·90	64·94	64·98	65·02	65·06	65·10	65·14	65·18	65·22	65·26
65·20	65·00	65·04	65·08	65·12	65·16	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36
65·30	65·10	65·14	65·18	65·22	65·26	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46
65·40	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56
65·50	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66
65·60	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76
65·70	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86
65·80	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76	65·80	65·84	65·88	65 92	65·96
65·90	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86	65·90	65·94	65·98	66·02	66·06
66·00	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00	66·04	66·08	66·12	66·16

°B.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	26° C.	27° C.	28° C.	29° C.	30° C.
65·00	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60
65·10	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66	65·70
65·20	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60	65·64	65 68	65·72	65·76	65·80
65·30	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86	65·90
65·40	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00
65·50	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86	65·90	65·94	65·98	66·02	66·06	66·10
65·60	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00	66·04	66·08	66·12	66·16	66·20
65·70	65·90	65·94	65·98	66·02	66·06	66·10	66·14	66·18	66·22	66·26	66·30
65·80	66·00	65·04	66·08	66·12	66·16	66·20	66·24	66·28	66·32	66·36	66·40
65·90	66·10	66·14	66·18	66·22	66·26	66·30	66·34	66·38	66·42	66·46	66·50
66·00	66·20	66·24	66·28	66·32	66·36	66·40	66·44	66·48	66·52	66·56	66·60

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 750.

Die Werthe der obigen Tabelle gelten, was sehr zu beachten ist, für chemisch reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind die spec. Gewichte der höchsten Koncentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmässig, um die Aufstellung einer Tabelle zu gestatten. Von Einfluss auf das spec. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure und der Gehalt der Kammersäure an schwefliger Säure, schwefelsaurem Blei und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. Das Arsen und wohl auch das Eisen kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als dass sie ihr spec. Gewicht beeinflussen könnten; doch können entschiedene Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Glovers, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon. das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink hat Lunge darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöther seinen Wasserstoffapparat direkt in die Kammer entleert hatte[1]).

Da ohnehin die Differenzen der specifischen Gewichte bei hochprocentigen Säuren sehr geringe sind und grade bei den hochprocentigen Säuren des Handels die stets vorhandenen Verunreinigungen das specifische Gewicht in ganz merklichem Grade (in erhöhendem Sinne) verändern, so sollten bei Säuren von über 90 Proc. H_2SO_4 die Tabellen nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet werden, der Verkauf der Säure dagegen nur auf Grund einer vorgenommenen Analyse stattfinden, wie sie unten S. 321 beschrieben ist.

Siedpunkte von Schwefelsäuren. (Lunge, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 370.)

Proc. SO_4H_2	Spec. Gewicht	Baumé	Siedpunkt	Proc. SO_4H_2	Spec. Gewicht	Baumé	Siedpunkt	Proc. SO_4H_2	Spec. Gewicht	Baumé	Siedpunkt
5	1·031	4·2	101°	56	1·459	45·4	133°	82	1·758	62·2	218·5°
10	1·069	9·2	102	60	1·503	48·3	141·5	84	1·773	63·0	227
15	1·107	13·9	103·5	62·5	1·530	50·0	147	86	1·791	63·8	238·5
20	1·147	18·5	105	65	1·557	51·6	153·5	88	1·807	64·4	251·5
25	1·184	22 4	106·5	67·5	1·585	53·3	161	90	1·818	65·0	262·5
30	1·224	26·4	108	70	1·615	55·0	170	91	1·824	65·3	268
35	1·265	30·2	110	72	1·639	56·3	174·5	92	1·830	65·45	274·5
40	1·307	33·9	114	74	1·661	57·4	180·5	93	1·834	65·65	281·5
45	1·352	37·6	118·5	76	1·688	58·8	189	94	1·837	65·8	288·5
50	1·399	41·1	124	78	1·710	60·0	199	95	1·840	65·9	295
53	1·428	43·3	128·5	80	1·733	61·0	207				

[1]) Vgl. hierüber Lunge, Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 113 ff.

Für praktische Zwecke wird folgende Tabelle für die Gefrierpunkte der Schwefelsäure genügen:

Gefrierpunkte von Schwefelsäure zwischen 58 und 66° Baumé.
(Lunge, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1881, 2649.)

Spec. Gewicht bei 15°	Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1·671	58	flüssig bei — 20°	—
1·691	59	- - -	—
1·712	60·05	- - -	—
1·727	60 75	— 7·5°	— 7·5°
1·732	61	— 8·5	— 8·5
1·749	61·8	— 0·2	+ 4·5
1·767	62·65	+ 1·6	+ 6·5
1·778	63·20	+ 8·5	+ 8·5
1·790	63·75	+ 4·5	+ 8·0
1·807	64·45	— 9·0	— 6·0
1·822	65·15	flüssig bei — 20°	—
1·840	66	- - -	—

Genauere Untersuchungen dieses Gegenstandes, welche nur wissenschaftliches Interesse haben, sind von Pickering (Journ. Chem. Soc. 57, 331), Thilo (Chem. Z. 1892, 1688) und Pictet (Compt. rend. **119**, 642) mitgetheilt worden.

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen und Blei, ausnahmsweise auch von Zink und Kupfer; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Salzsäure, schweflige Säure, Flusssäure.

Das Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch[1]) geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reducirende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammon und Halogene. Der Wichtigkeit des Gegenstandes halber haben wir im Folgenden diese Krauch'schen Prüfungen sämmtlich angeführt und stets mit einem * versehen.

1. Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Warington. Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärke-

[1]) Die Prüfung der chem. Reagentien S. 40.

papier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure könnte das durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

2. Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird dadurch entfärbt; oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

3. Salzsäure*. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

Die qualitative Prüfung auf Spuren von Stickstoffsäuren geschieht am besten mit Diphenylamin. Man löst es in etwa der 100fachen Menge reiner Schwefelsäure, die man mangels einer ganz reinen Säure vorher durch Kochen mit ganz wenig Ammonsulfat von Stickstoffsäuren befreien kann und mit etwa $^1/_{10}$ Volumen Wasser versetzt; die Lösung kann man sofort anwenden oder beliebig aufbewahren, doch wird sie nach einiger Zeit missfarbig und weniger empfindlich. Um koncentrirte Schwefelsäure auf Stickstoffsäuren zu prüfen, giesst man etwa 2 ccm davon in ein Spitzgläschen und lässt ca. 1 ccm Diphenylaminlösung so zufliessen, dass sich die Schichten nur allmählich mischen; bei verdünnteren Säuren oder anderen leichteren Flüssigkeiten verfährt man umgekehrt, da hier die Diphenylaminlösung schwerer ist. Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren geben sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kund. (Vgl. Zeitschr. ang. Ch. 1894, 345.)

Bei Gegenwart von Selen, welches dieselbe Reaktion mit Diphenylamin giebt, erkennt man etwas grössere Mengen von Stickstoffsäuren durch Entfärben von Indigolösung, die geringsten Spuren durch Rothfärbung einer Lösung von Brucinsulfat. Das Selen selbst erkennt man in der Schwefelsäure durch Zusatz von koncentrirter Ferrosulfatlösung, welche damit einen braunrothen Niederschlag giebt, der nicht mit der durch NO verursachten blossen Färbung verwechselt werden kann. Die Anwendung dieser letzteren zur Nachweisung von Stickstoffsäuren ist schon S. 303 beschrieben.

Indigoprobe*. 100 g Säure werden mit einem Tropfen einer mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und alsdann 100 ccm Wasser zugegeben; auch nach längerem Stehen darf (bei Acid. sulfuric. puriss.) keine Entfärbung eintreten.

Von gewöhnlicher Handelsschwefelsäure nimmt man einige Kubikcentimeter und prüft, ob dieselben einen Tropfen Indigolösung beim Erwärmen entfärben.

Die salpetrige Säure wird durch eine Menge von sehr empfindlichen Reaktionen nachgewiesen, welche nicht zugleich die Salpetersäure anzeigen. Eine derselben ist die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung, oder noch besser der Jodzinkstärkelösung. Namentlich wird sie auch sehr leicht durch die Bildung von Azofarbstoffen angezeigt, worauf Griess zuerst aufmerksam machte. Er empfahl dafür die mit Metadiamidobenzol entstehende Gelbfärbung und als noch viel empfindlicher die Rosafärbung mit Sulfanilsäure und Naphtylamin. Ein Nachtheil davon ist der Umstand, dass die Lösung des α-Naphtylamins, selbst bei Anwendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaktion nur so langsam ein, dass man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Ilosvay[1]) fand, dass die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaktion ausserordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachtheil der Dunkelfärbung des Naphtylamins dadurch, dass er etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiss abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser, giesse die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige ccm der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen salpetrige Säure tritt die Rothfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnissmässig grossen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine koncentrirtere Naphtylaminlösung anwendet.

Lunge (Z. ang. Ch. 1889, 666) giesst die nach Ilosvay's Angabe bereitete Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorräthig. Ausschluss des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] 2, 317.

ganz unnöthig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagentien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Röthung angezeigt. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt.

Dass auch bei Anwendung dieses gemischten Reagens die Reaktion durch Erwärmung auf 70—80° beschleunigt wird, wie es Paepe hervorhebt (Z. angew. Ch. 1898, 789), ist nach der Beobachtung von Ilosvay selbstverständlich und war auch von Lunge so durchgeführt worden (vgl. S. 321 bei der quantitativen Anwendung dieser Methode).

Die von Riegler (Z. anal. Ch. **35**, 677; **36**, 306, 377, 665) empfohlene Naphtionsäure bezw. Natriumnaphtionat + β-Naphtol hat vor dem Griess'schen Reagens keinen Vorzug und ist nach eigener Angabe des Erfinders nicht einmal so empfindlich ($1 : {}^1/_{100}$ Millionstel). Er will dieses auch kolorimetrisch anwenden.

Von allen bisher angeführten Reagentien giebt es nur eines, welches nicht salpetrige Säure (für sich oder zugleich mit Salpetersäure) anzeigt, nämlich, wie Lunge und Lwoff gezeigt haben, das Brucin (Z. ang. Ch. 1894, 347). Eine Lösung von 0,2 g Brucin in 100 ccm reiner Schwefelsäure wird bei den geringsten Spuren von Salpetersäure rosenroth, welche Farbe bald in Gelb übergeht; salpetrige Säure giebt diese Reaktion nicht. Ueber die quantitative Verwerthung derselben s. unten.

Flusssäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit Wachs überzogen ist und darin eingeritzte Figuren enthält.

8*. Ammoniak. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10—15 Tropfen Nessler's Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrothe Färbung eintreten.

Krauch konstatirte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g koncentrirte Schwefelsäure. Gintl fand einmal in einer Acid. sulfuric. puriss. 5 Proc. Ammoniumsulfat, was jedenfalls davon herrührte, dass bei der Entfernung der Stickstoffsäuren aus Versehen ein enormer Ueberschuss von jenem Reagens zugesetzt worden war.

Nachweisung von festen Verunreinigungen: Blei wird durch Trübung beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen starken Alkohols angezeigt, grössere Mengen davon schon durch einfaches Verdünnen der Säure mit Wasser. Der Niederschlag ist vor dem Löthrohr u. s. w. zu prüfen.

Eisen. Man kocht mit einem Tropfen reiner Salpetersäure, verdünnt ein wenig, lässt erkalten und setzt Rhodanlösung im Ueberschuss zu. Um sich zu vergewissern, dass eine auftretende rothe Farbe nicht von der Salpetersäure herrührt, macht man eine Kontrolprobe mit dieser allein.

Venable (Z. anal. Ch. 1889, 699) verwendet ein Gemisch von Kobaltnitrat mit starker Salzsäure. Die blaue Flüssigkeit wird durch Spuren von Eisenoxydsalzen grün, Eisenoxydulsalze verändern sie nicht.

9. Arsen[1]). Die Prüfung mittels des Marsh'schen Apparates wird bei Gegenwart von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure unsicher. Man wendete deshalb früher allgemein die Reinsch'sche Probe an, wonach in die mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure verdünnte und gelinde erwärmte Schwefelsäure ein blankes Kupferblech eingetaucht wurde, welches sich bei Gegenwart von Arsen[2]) mit einem schiefergrauen Ueberzug von $Cu_5 As_2$ überzog. Gegenwärtig hat man diese Methoden durch zwei bessere ersetzt: die Stanniol- (resp. Zinn-) Methode und die Kramato-Methode.

α) Bei der Stanniol-Methode werden etwa 2 ccm Schwefelsäure mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und die erkaltete Mischung mit einem gleichen Volumen reiner 25 proc. Salzsäure versetzt. Alsdann wird ein thalergrosses Stück Stanniol (wie zum Einschlagen der Chokolade gebräuchlich) zusammengefaltet, stabförmig zusammengedrückt und in die Flüssigkeit hineingethan. Man erwärmt nun gelinde (auf 40—45°) bis zur Gasentwickelung. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Flüssigkeit farblos, bei Gegenwart desselben entsteht zunächst eine in Lösung befindliche braungelbe Arsenverbindung, worauf die Abscheidung derselben erfolgt. (Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und Chlor scheinen in unbedeutenden Mengen die Reaktion nicht zu verdecken.)

Fast noch besser ist es, bei Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen statt des Stanniols granulirtes reines Zinn anzuwenden. Man verdünnt 2 ccm koncentrirte Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt ein Stückchen granulirtes Zinn hinzu und erhitzt gelinde bis zur kräftigen Gasentwickelung. Eine entstehende gelbe Färbung zeigt Arsen an.

β) Die Hager'sche Kramatomethode[3]). Wird ein Tropfen einer stark salzsauren Arsenlösung auf einem blanken (vorher mit feinem Sand abgeriebenen) Messingblech über einer sehr niedrig brennenden

[1]) Nach Böckmann.

[2]) Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss man längere Zeit erwärmen.

[3]) Pharm. Centrh. 1884, 265. Der Name der Methode leitet sich von *τὸ χρᾶμα*, das Messing, ab.

Flamme (z. B. über dem Zugkamin einer Petroleumlampe) abgedampft und erhitzt[1]), so entsteht auf dem Messing ein dunkler Fleck von der Farbe des Kaliumpermanganats, bei starker Verdünnung ein röthlicher Fleck und bei sehr starker Verdünnung eine dunkle, liniendicke Einfassung eines schwachfarbigen oder blassgrauen Fleckes.

Um diese Reaktion für unseren Fall anzuwenden, muss die Schwefelsäure zuvor völlig an Basen gebunden werden, da die freie koncentrirte Säure an und für sich einen dunklen Fleck auf Messing giebt. Aus gleichen oder ähnlichen Gründen dürfen keine freie Salpetersäure, keine Nitrate und kein freies Ammoniak vorhanden sein. Etwa vorhandene Arsensäure wird zuvor (mittels Oxalsäure) reducirt.

Man prüft die Schwefelsäure nach dieser Methode wie folgt. In eine ca. 6 cm weite porzellanene Kasserole giebt man genau 20 Tropfen der koncentrirten Schwefelsäure und 40 Tropfen Wasser. Dann versetzt man mit 1,6 g Natriumbikarbonat in feiner Pulverform und erwärmt auch wohl, wenn nach dem Umrühren innerhalb 5 Minuten noch kleine Theile des Bikarbonats vorhanden sein sollten. Nun fügt man noch 10 Tropfen Ammoniak und ca. 2 g Ammoniumoxalat hinzu, um die Schwefelsäure völlig an Basen zu binden. Schliesslich wird noch mit 30—40 Tropfen Salzsäure stark sauer gemacht.

Giebt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit auf ein (vorher mit nassem, feinem Sande blank geriebenes und getrocknetes) Messingblech und erwärmt, wie oben angegeben, so tritt nach dem Abwaschen des Salzfleckes ein je nach der Menge des vorhandenen Arsens grau bis roth oder selbst schwarz gefärbter Fleck hervor.

Krauch schreibt für Acid. sulfuric. puriss. folgende Prüfung im Marsh'schen Apparat vor, welche nach seiner Erfahrung die genannte Säure fast allgemein aushält: In die ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche eines Marsh'schen Apparates werden 20 g absolut arsenfreies Zink und die Schwefelsäure, nachdem sie vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, gegeben, alsdann der Apparat in üblicher Weise in Gang gesetzt. Es zeigt sich nach $^1/_2$ stündiger Gasentwickelung kein Arsenspiegel.

Donath (Z. anal. Ch. 1897, **36**, 664) mischt 10—15 ccm der Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt eine stark saure Lösung von Zinnchlorür zu, bringt beinahe zum Sieden und setzt langsam eine Lösung von Natriumsulfit zu. Im Falle der Gegenwart von Arsen scheidet sich nach einiger Zeit fein vertheiltes gelbes As_2S_3 aus.

---

[1]) Die Erhitzung muss zuerst eine sehr gelinde, dann darf sie stärker sein, jedoch nicht so stark, dass etwa Ammoniaksalze hierdurch verdampft werden könnten.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen.

Zur quantitativen Bestimmung von freier Schwefelsäure wird sie fast ausschliesslich auf alkalimetrischem Wege titrirt; die Bestimmung durch Fällung als Baryumsulfat ist viel weniger genau und würde ausserdem auch etwa vorhandene gebundene Schwefelsäure mit anzeigen. Allerdings zeigt andererseits die Titration auch andere freie Säuren mit an, aber in Handels-Schwefelsäure kann man solche als unwesentlich vernachlässigen; das Verfahren bei den viel andere Säuren enthaltenden Misch- und Abfallsäuren ist S. 294 beschrieben.

Behufs der Titrirung wägt man am besten (ein Abmessen ist wegen der Zähflüssigkeit von koncentrirter Schwefelsäure ausgeschlossen) 2—3 g der Säure in einer Hahnpipette, Fig. 106, S. 333, ab; man reinigt die Pipette vorher von aussen, lässt ihren Inhalt in ziemlich viel Wasser auslaufen und wägt zurück, ohne auszuwaschen. Man kann dann für den nächsten Versuch, ohne zu waschen und zu trocknen, die neue Säure nach mehrmaligem Einsaugen und Ablaufen einfüllen.

Bei obiger Menge wird man am besten mit $^1/_1$-N.-Natron titriren. Als Indikator wird man am besten Methylorange verwenden, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, nicht in der Wärme und in möglichst geringer Menge (S. 68). Die in Handelssäure vorkommende Menge von salpetriger Säure stört dabei nicht, bei grösseren Mengen muss man nach S. 70 (unten) verfahren.

Schweflige Säure, wenn in nachweisbarer Menge vorhanden, wird am besten durch Jodlösung bestimmt (S. 109). Neben den Stickstoffsäuren kann sie höchstens spurenweise vorhanden sein und ist dann nicht quantitativ bestimmbar.

Salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) wird bei irgend grösseren Mengen durch Titriren mit Chamäleon bestimmt (S. 304). Sehr kleine Mengen, welche weder durch das Chamäleon, noch durch das Nitrometer sicher bestimmt werden können, lassen sich kolorimetrisch bestimmen, wofür verschiedene Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen die mit dem modificirten Griess'schen Reagens die beste ist (Ilosvay, Bull. soc. chem. 1894, 11, 216; Lunge und Lwoff, Zsch. ang. Ch. 1894, 348, wo auch die ganze Literatur darüber angegeben ist).

Die von Lunge und Lwoff besonders für diesen Fall angestellte Untersuchung ergab, dass man von dem Reagens nicht zu wenig anwenden müsse. Auch wenn die verwendeten Mengen jedenfalls schon das Vielfache des der salpetrigen Säure entsprechenden Azofarbstoffes erzeugen konnten, so fielen anfangs die kolorimetrischen Messungen durchaus nicht mit den wirklich vorhandenen Mengen von salpetriger Säure

zusammen, vielmehr nahm die Intensität der Farbe in viel geringerem Grade als der Gehalt an salpetriger Säure zu. Sobald man aber einen noch grösseren Ueberschuss des Reagens (mindestens das Hundertfache der theoretisch nothwendigen Menge) verwendete, stellte sich auch hier wieder ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des neuen Reagens genügt ein Zusatz von 1 ccm desselben in allen Fällen, bei denen kolorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Koncentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rothfärbung durch dieses Reagens bei äusserst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hinderniss für die Anwendung zu kolorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn es besteht ein Parallelismus der Färbungsintensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind, unter allen Umständen. Das heisst: wenn man im Kolorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach 5 Minuten, oder $^1/_2$ Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebniss finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

Wässrige Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach $^1/_4$ Stunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaktion viel langsamer und weniger intensiv, und grössere Mengen davon heben sie ganz auf. Dies ist auch ganz leicht erklärlich, da, wie jeder Farbstoffchemiker weiss, die „Kuppelung" der beiden Komponenten von Azofarbstoffen durch irgend grössere Mengen von Mineralsäuren sehr erschwert, wenn nicht ganz verhindert wird. Mithin würde das obige Verfahren auf unseren Specialfall kaum angewendet werden können, wenn dieser Nachtheil nicht zum Glück durch ein einfaches Mittel vollkommen behoben werden könnte, nämlich durch Zusatz von so viel Natriumacetat, dass die freie Mineralsäure abgestümpft wird. (Natürlich muss das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelswaare" vorkommt.) Dieser Kunstgriff gestattet zugleich auch, hier eine „Normallösung" anzuwenden. Hierzu wäre bekanntermaassen eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar, da sie sich sehr schnell verändert. Man bringt daher die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0493 g reines Natrium-

nitrirt = 10 mg N, in 100 ccm reinem Wasser, setzt hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes ccm = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 ccm des „Reagens" in jedem der beiden Kolorimetercylinder mit je etwa 40 ccm Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 ccm der „Normallösung" in dem einen Cylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach 5 Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nöthig, sondern es ist entschieden davon abzurathen. Zum Mischen empfehlen sich, wie bei der Nessler'schen Ammoniakprobe, Glasröhren von etwas grösserer Länge als diejenige des Cylinders, die unten zu einer dem inneren Durchmesser des Cylinders nahezu gleich grossen Kugel aufgeblasen sind; bei drei- oder viermaliger Auf- und Abbewegung dieser Rührer findet sich die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens" bereitet man wie folgt: 0,100 g reines (weisses) α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrothe Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub beseitigt werden. 1 ccm davon zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten noch ganz deutlich an.

Zur quantitativen kolorimetrischen Prüfung auf Salpetersäure allein kann man nach Lunge und Lwoff die Brucinreaktion verwenden, aber nicht die anfängliche rothe, sondern die später eintretende schwefelgelbe Färbung, wenn man in folgender Weise verfährt. Man bereitet sich eine Brucinlösung (0,2 g Brucin in 100 ccm koncentrirter reiner Schwefelsäure) und eine Normalsalpeterlösung, welche $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff enthält. Zu diesem Zwecke löst man 0,0721 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm destillirten Wassers und vermischt davon 10 ccm mit koncentrirter reiner Schwefelsäure zum Volumen 100 ccm. Beide Lösungen werden zweckmässig in gut verschlossenen Glashahnbüretten vorräthig gehalten, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ ccm gestatten sollte (also z. B. bei Eintheilung in $^1/_{20}$ ccm).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spec. Gewicht ist, direkt benutzt werden; wässrige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natür-

lich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit koncentrirter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen, also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volumen koncentrirter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Cylinder aus vollkommen weissem Glase, in 50 ccm eingetheilt; solche haben bis zu 50 ccm eine Höhe von etwa 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Theilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerlässlich, ist es, wenn diese Cylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen („Hehner'sche Cylinder"). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern, z. B. dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhn'schem Prisma (bei A. Krüss in Hamburg) arbeiten, doch muss man dessen mit Messingfuss versehenen Cylinder durch solche ersetzen, die einen Fuss von weissem Glase haben.

Man giebt in den einen Cylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner koncentrirter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, giesst das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70—80°, kühlt nach erfolgtem Farbenwechsel auf Schwefelgelb ab und giesst die Lösung in den einen der Cylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probirenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr koncentrirter Schwefelsäure, in den Kolorimetercylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Cylinder durch Abgiessen eines Theiles seines Inhalts (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Cylinders völlig gleichmachen und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schliessen.

Selenige Säure hat, wie schon früher von Lunge hervorgehoben worden ist (Berl. Ber. 1887, 2031), keinen Einfluss auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei koncentrirter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfindlich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an HNO_3, nicht mehr ganz gleichförmig ausfallen.

Bestimmung von Blei. Man verdünnt die Säure, wenn koncentrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, lässt einige Zeit stehen, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag von $PbSO_4$ ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht, wobei das Filter möglichst vom Niederschlag befreit und nicht im Platintiegel verbrannt werden muss. 1 g $PbSO_4 = 0{,}68317$ g Pb.

Bestimmung von Eisen. Bei nicht allzu geringen Mengen kann man das Eisen quantitativ bestimmen, indem man eine Probe der Säure mit ein wenig reinem (eisenfreiem) Zink erwärmt, davon abgiesst, das

Zink abwäscht, abkühlen lässt und mit Chamäleonlösung auf rosa titrirt. Man wird hierzu am besten eine durch zehnfaches Verdünnen der Halbnormallösung (S. 97) dargestellte nehmen, welche pro Kubikcentimeter 0,0028 g Fe anzeigt. Auch wendet man am besten ziemlich viel Schwefelsäure, z. B. 50 ccm, an, da diese meist nur sehr wenig Eisen enthält.

Um ganz kleine Mengen Eisen zu bestimmen, kann man sich der kolorimetrischen Rhodaneisenmethode bedienen, welche nach Lunge (Z. ang. Ch. 1896, 3) am genauesten wie folgt ausgeübt wird. Es ist kaum möglich, sich eine absolut eisenfreie Salpetersäure zur Oxydation des Oxyduls zu beschaffen. Man kann aber hierauf verzichten, wenn man mit möglichst eisenfreier Salpetersäure arbeitet, von dieser nur sehr wenig anwendet, zu dem Kontrolversuche ganz ebenso viel nimmt und diesen überhaupt in ganz gleicher Weise wie den Versuch mit der unbekannten Lösung behandelt. Man verfährt deshalb am besten genau wie folgt.

Zur Ausführung der Versuche dienen Cylinderchen aus recht weissem Glase, mit Glasstöpsel, welche bis 25 ccm in $^1/_{10}$ ccm getheilt sind und zur Erleichterung des Schüttelns über der 25 ccm-Marke noch etwa 5 cm hoch sind. Die Gesammthöhe der Cylinder beträgt 17 cm, die innere Weite 13 mm. Natürlich sollen diese Cylinder möglichst gleiche Abmessungen haben, so dass gleiche Räume eine gleiche Höhe darin einnehmen. Man wird davon mindestens drei Stück brauchen, lässt sich aber besser gleich 4—6 Stück anfertigen. An Reagentien braucht man: a) eine 10proc. Rhodankaliumlösung, b) reinen Aether, c) eine Ammoniak-Eisenalaunlösung, welche durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in einem Liter und Verdünnen von 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm erhalten worden ist, also im Liter 0,010 g Eisen enthält. Diese verdünnte Lösung zersetzt sich schnell und kann deshalb nur einige Tage, jedenfalls auch nur bei Lichtabschluss, aufbewahrt werden. Die koncentrirte Lösung, d. h. die durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in 1 Liter Wasser erhaltene, ist bei Licht- und Luftabschluss längere Zeit haltbar, trübt sich aber zuweilen schon nach kurzer Zeit. Sie kann jedenfalls durch Zusatz von etwas Schwefelsäure haltbarer gemacht werden. Setzt man z. B. zu einer die obige Menge Eisenalaun enthaltenden Lösung vor dem Auffüllen zur Litermarke 5 ccm reine koncentrirte Schwefelsäure, so wird diese Flüssigkeit auch nach langer Zeit keine Trübung zeigen. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf diesem Wege in die Kolorimeterprobe hineinkommt, beträgt kaum 1 mg und ist daher ohne allen Belang. Auch die koncentrirtere Eisenalaunlösung sollte bei Lichtabschluss aufbewahrt werden. d) Reine Salpetersäure, wie oben.

Man bereitet nun die zu prüfende Lösung durch Oxydation mit genau 1 ccm Salpetersäure unter Erwärmung vor. Dazu verwendet man 50 ccm der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure e) (ursprünglich war die

Methode für Thonerdesulfat ausgearbeitet, von dem man 1—2 g auf 50 ccm auflöst). Gleichzeitig wird wieder 1 ccm Salpetersäure d) für sich mit destillirtem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Sollte es sich bei der späteren Probe finden, dass man die Lösung e) stärker verdünnen muss, so muss man die Salpetersäure d) auf denselben Verdünnungsgrad bringen, um in beiden Fällen die gleiche, wenn auch minimale Eisenmenge mit der Salpetersäure und ebenso immer die gleiche Menge freier Säure einzuführen. Wenn die Salpetersäure mit Rhodanlösung an sich mehr als eine ganz blassröthliche Färbung giebt, so ist sie zu verwerfen.

Nun giebt man in einen der Stöpselcylinder (*A*) gerade 5 ccm der zu prüfenden Lösung (Schwefelsäure) e), in den anderen (*B*) 5 ccm der verdünnten Salpetersäure d). Hierauf setzt man zu der letzteren aus einer Bürette eine beliebige Menge, z. B. 1 ccm der Eisenalaunlösung c), dann aber immer ein gleiches Volumen Wasser in den das zu untersuchende Muster enthaltenden Cylinder *A*, um stets auf dem gleichen Verdünnungsgrad zu bleiben. Nun fügt man zu jeder der beiden Lösungen 5 ccm der Rhodanlösung a). Beide Lösungen werden sich natürlich färben, aber diese Färbungen sind oft ziemlich schmutzig gelbroth und ihre Intensität steht keineswegs im Verhältniss zu dem Eisengehalte der Lösungen. Endlich fügt man in beiden Cylindern je 10 ccm Aether b) hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt anhaltend durch. Bekanntlich ist in der wässerigen sauren Lösung ein Doppelrhodanür von Kalium und Eisen (wohl auch Aluminium) vorhanden. Beim Ausschütteln mit Aether spaltet sich dieses Doppelrhodanür und in den Aether geht nur (oder vorzugsweise) Eisenrhodanür über, wie schon die rosarothe Färbung des Aethers gegenüber der gelbrothen der früheren Wasserlösung zeigt. Das Schütteln muss fortgesetzt werden, bis die wässerige Schicht vollständig entfärbt ist. Uebrigens dunkelt die Farbe der ätherischen Lösung allmählich nach, vermuthlich in Folge einer weiteren Spaltung des Doppelrhodanürs; man muss also alle mit einander zu vergleichenden Proben so schnell als möglich hintereinander ansetzen und am besten erst nach einigen Stunden Stehens zur Vergleichung bringen. Grobe Unterschiede lassen sich ja sofort bemerken, so dass man neben dem Cylinder *A*, welcher die Schwefelsäurelösung enthält, wohl nur zwei Cylinder *B* und *C* benöthigen wird, welche mit den nahezu richtigen Mengen von Eisenalaunlösung beschickt sind; die definitive Entscheidung wird man nach Obigem erst nach einigen Stunden treffen. Allzulange (etwa über Nacht) soll man damit nicht warten; es ist mehrmals vorgekommen, dass nach längerer Zeit sich der Aether fast oder ganz entfärbte, und eine stark gefärbte dünne Flüssigkeitszone an der Grenze zwischen Aether und Wasser entstand. Dies trat nur ausnahmsweise ein und ist wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die bei ihrer äusserst geringen Menge kaum nachweisbar sein werden.

Die Genauigkeit der Vergleichung kann man recht gut auf $\pm$ 0,1 ccm

der Eisenalaunlösung, also auf ± 0,000001 g Eisen in den zur Prüfung angewendeten 5 ccm schätzen, jedoch nur, wenn die Gesammtmenge des Eisens höchstens = 2 ccm Eisenalaunlösung c) oder = 0,00002 g Eisen betrug. Das ist ein Zwanzigstel des Gesammtbetrages, was bei sehr kleinen Gehalten, von Tausendsteln oder auch Hundertsteln von Procenten, vollkommen genügt, aber bei erheblich höherem Gehalte an Eisen nicht mehr als ausreichend erachtet werden kann. Hier muss dann die Titrirmethode eintreten, die bei jenen minimalen Gehalten ganz versagen würde.

Man kann bis auf obige Genauigkeit ohne Schwierigkeit schon bei Betrachtung der ätherischen Schicht im durchfallenden Licht, also nach der kleineren Dicke der Aetherschicht, kommen. Noch sicherer wird die Entscheidung beim Schiefdaraufsehen von oben, oder beim Durchblicken von oben durch die ganze Höhe der Aetherschicht, wobei die beiden zu vergleichenden Cylinder ein wenig über eine weisse Unterlage gehalten werden (dies ist viel besser, als sie auf dieser Unterlage stehend zu betrachten). Noch genauer könnte man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern arbeiten, bei denen die Bilder der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten durch Prismen dicht nebeneinander projicirt werden. Aber abgesehen von dem ziemlich hohen Preise solcher Instrumente sind sie in der käuflichen Form für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die Cylinder oben offen, nicht zum Schütteln eingerichtet sind, der Aether nicht vor Verdunstung geschützt ist und der Kitt, mit dem die Glasböden angekittet sind, dem Aether auch kaum widerstehen wird. Auch hat man dann immer nur zwei Cylinder zur Verfügung, während wir drei oder vier brauchen. (Seyda beschreibt in Chem. Zeit. 1898 S. 1086 eine für Wasseruntersuchungen bestimmte, nicht wesentlich von Obigem abweichende Methode.)

Bestimmung der Chloride. Man kocht 10 ccm der Säure in einem Kölbchen, leitet die Dämpfe an die Oberfläche von etwas in einem Kölbchen befindlichem Wasser, welches die HCl absorbirt, und bestimmt letzteres acidimetrisch oder mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat nach S. 114.

Bestimmung des Arsens. Man verdünnt etwa 20 g der Säure mit Wasser, filtrirt von ausgeschiedenem $PbSO_4$ ab und behandelt mit einem Strome Schwefeldioxyd, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, wozu längere Zeit und ein erheblicher Ueberschuss von SO_2 erforderlich ist, vertreibt das überschüssige SO_2 durch Erhitzen unter Einleitung von CO_2, neutralisirt genau mit Natriumkarbonat und ein wenig Natriumbikarbonat und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung. 1 ccm der Jodlösung zeigt 0,00495 g As_2O_3 an. (Bei irgend erheblichem Gehalt an Eisen ist dieses zuerst zu entfernen.)

Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin etc. macht diese Bestimmung ziemlich komplicirt (Leroy McCay, Amer. Chem. J. 7, 6).

Nach Böckmann fällt man aus der wie oben mit SO_2 und dann mit CO_2 behandelten Säure unter mässigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Man wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heissem Wasser ausgewaschen und wie oben getrocknet. Die Differenz beider Wägungen giebt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Nach Neher (Z. anal. Ch. 32, 45) fällt man das Arsen durch H_2S aus saurer Flüssigkeit. Hattensaur (Z. angew. Ch. 1896, 130) verdünnt 500 ccm Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, setzt unter Abkühlung 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) zu, leitet unter Abkühlung $^3/_4$—1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtrirt sofort den Niederschlag ab, der aus reinem, bleifreiem As_2S_5 besteht. Das Filtriren und Auswaschen kann in einem Gooch-Tiegel (S. 30) aus Platin oder Porzellan geschehen; zuletzt entfernt man darin eine Spur Schwefel durch heissen Alkohol, trocknet und wägt im Tiegel. Mangels eines Gooch-Tiegels löst man auf dem Filter in 20 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 2), dampft im Porzellantiegel ein, oxydirt zu Arsensäure und bestimmt als arsensaure Ammonmagnesia. Bei Anwendung der ersteren Methode (Bestimmung als Arsenpentasulfid) kann man eine Bestimmung in 3—4 Stunden machen.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum).

Die rauchende Schwefelsäure wird gewöhnlich als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid, SO_3) in Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) angesehen. In Wirklichkeit enthält sie als Hauptbestandtheil meist $H_2S_2O_7$, Pyroschwefelsäure, aus welcher das sog. 45proc. Oleum ganz und gar besteht. Die übrigen Sorten sind bei Gehalten unter 45 Proc. Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei solchen über 45 Proc. Gemenge der ersteren mit Anhydrid. Der Gehalt wird stets in Procenten von Anhydrid angegeben, ohne Rücksicht auf das Vorhandensein der Pyroschwefelsäure zu nehmen. Diese selbst wird für die Analyse betrachtet als ein Gemenge von 55 Th. H_2SO_4 mit 45 Th. SO_3.

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäuren. Die Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, also Oleum von 45 Proc. SO_3, sowie auch diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure nur wenig H_2SO_4 oder SO_3

enthalten, also Oleumsorten von etwas unter 40 Proc. bis beinahe 60 Proc. sind fest; dagegen diejenigen Sorten, welche 0 bis fast 40 Proc. oder 60 bis 70 Proc. SO_3 enthalten, sind ölige Flüssigkeiten. Ueber 70 Proc. hinaus ist das „Oleum" wieder fest und geht schliesslich in wirkliches Anhydrid über.

Messel (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 573) giebt die Gewichte von rauchenden Schwefelsäuren des Handels, sowohl für die Bestimmungstemperatur von 26,6°, als umgerechnet auf 15,5°, wie folgt:

Beschaffenheit	Procent SO_3	Spec. Gew. bei 26,6°	Spec. Gew. bei 15,5°
Flüssig	8,3	1,842	1,852
desgl.	30,0	1,930	1,940
Krystallinische, salpeterähnliche Masse	40,0	1,956	1,970
desgl.	44,5	1,961	1,975
desgl.	46,2	1,963	1,977
desgl.	59,4	1,980	1,994
Flüssig	60,8	1,992	2,006
desgl.	65,0	1,992	2,006
desgl.	69,4	2,002	2,016
Krystallinische, salpeterähnliche Masse	72,8	1,984	1,988
desgl.	80,0	1,959	1,973
desgl.	82,0	1,953	1,967

Eine andere Tabelle über die spec. Gewichte von Handelssäuren ist die folgende von Cl. Winkler (Maassanalyse 1883, S. 98).

Tabelle über Dichtigkeit und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, von Cl. Winkler.

Dichtigkeit bei					Gehalt an SO_3 Procent
15°	20°	25°	30°	35°	
1·8417	1·8371	1·8323	1·8287	1·8240	76·67
1·8427	1·8378	1·8333	1·8295	1·8249	77·49
1·8428	1·8388	1·8351	1·8302	1·8255	78·34
1·8437	1·8390	1·8346	1·8300	1·8257	79·04
1·8427	1·8386	1·8351	1·8297	1·8250	79·99
1·8420	1·8372	1·8326	1·8281	1·8234	80·46
1·8398	1·8350	1·8305	1·8263	1·8218	80·94
1·8446	1·8400	1·8353	1·8307	1·8262	81·37
1·8509	1·8466	1·8418	1·8371	1·8324	81·91
1·8571	1·8522	1·8476	1·8432	1·8385	82·17
1·8697	1·8647	1·8595	1·8545	1·8498	82·94
1·8790	1·8742	1·8687	1·8640	1·8592	83·25
1·8875	1·8823	1·8767	1·8713	1·8661	83·84
1·8942	1·8888	1·8833	1·8775	1·8722	84·12
1·8990	1·8940	1·8890	1·8830	1·8772	84·33
1·9034	1·8984	1·8930	1·8874	1·8820	84·67
1·9072	1·9021	1·8950	1·8900	1·8845	84·82
1·9095	1·9042	1·8986	1·8932	1·8866	84·99
1·9121	1·9053	1·8993	1·8948	1·8892	85·14
1·9250	1·9193	1·9135	1·9082	1·9023	85·54
1·9290	1·9236	1·9183	1·9129	1·9073	85·68
1·9368	1·9310	1·9250	1·9187	1·9122	85·88
1·9447	1·9392	1·9334	1·9279	1·9222	86·51
1·9520	1·9465	1·9402	1·9338	1·9278	86·72
1·9584	1·9528	1·9466	1·9406	1·9340	87·03
1·9632	1·9573	1·9518	1·9457	1·9398	87·46
kryst.	kryst.	1·9740	1·9666	1·9740	88·00

Diese Tabelle ist nur zur Benutzung bei der Betriebsführung und nicht für Handelszwecke bestimmt, wie denn überhaupt die Angabe des specifischen Gewichtes durchaus nicht immer Gewährleistung für den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure giebt und z. B. bei den Koncentrationsgraden, die zwischen Säure von 66° und Monohydrat liegen, vollkommen im Stiche lässt.

Die Procente SO_3 in obiger Tabelle bedeuten natürlich nicht freies SO_3, sondern Gesammtgehalt daran, einschliesslich des in Form von H_2SO_4 vorhandenen.

Die folgende Tabelle von Gnehm giebt die Reduktion der Gesammt-SO_3 auf freies SO_3.

Ueber den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd.

Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %	
SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3
81·6326	100	0	86·2244	75	25	90·8163	50	50	95·4081	25	75
81·8163	99	1	86·4081	74	26	91·0000	49	51	95·5918	24	76
82·0000	98	2	86·5918	73	27	91·1836	48	52	95·7755	23	77
82·1836	97	3	86·7755	72	28	91·3673	47	53	95·9591	22	78
82·3674	96	4	86·9591	71	29	91·5510	46	54	96·1428	21	79
82·5510	95	5	87·1428	70	30	91·7346	45	55	96·3265	20	80
82·7346	94	6	87·3265	69	31	91·9183	44	56	96·5102	19	81
82 9183	93	7	87·5102	68	32	92·1020	43	57	96 6938	18	82
83·1020	92	8	87·6938	67	33	92·2857	42	58	96·8775	17	83
83·2857	91	9	87·8775	66	34	92·4693	41	59	97·0612	16	84
83·4693	90	10	88·0612	65	35	92·6530	40	60	97·2448	15	85
83·6530	89	11	88·2448	64	36	92·8367	39	61	97·4285	14	86
83·8367	88	12	88·4285	63	37	93·0204	38	62	97·6122	13	87
84·0204	87	13	88·6122	62	38	93·2040	37	63	97 7959	12	88
84·2040	86	14	88·7959	61	39	93·3877	36	64	97·9795	11	89
84·3877	85	15	88·9795	60	40	93·5714	35	65	98·1632	10	90
84·5714	84	16	89·1632	59	41	93·7551	34	66	98·3469	9	91
84·7551	83	17	89·3469	58	42	93·9387	33	67	98·5306	8	92
84·9387	82	18	89·5306	57	43	94·1224	32	68	98·7142	7	93
85·1224	81	19	89·7142	56	44	94·3061	31	69	98·8979	6	94
85·3061	80	20	89·8979	55	45	94·4897	30	70	99·0816	5	95
85·4897	79	21	90·0816	54	46	94·6734	29	71	99·2653	4	96
85·6734	78	22	90·2653	53	47	94·8571	28	72	99·4489	3	97
85·8571	77	23	90·4489	52	48	95·0408	27	73	99·6326	2	98
86·0408	76	24	90·6326	51	49	95·2244	26	74	99·8163	1	99

Man kann diese Tabelle auch benutzen, wenn es sich darum handelt, aus einem Oleum durch Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure eine Säure mit weniger freiem SO_3 herzustellen. Hierfür hat Gerster (Chem. Ztg. 1887, 3) folgende Formel gegeben:

$$x = 100 \frac{b - a}{a - c},$$

bei der x die zu 100 Th. des Oleums zuzusetzende Schwefelsäure, a des Gesammt-SO_3 in 100 Th. der gewünschten Säure, b das Gesammt-SO_3 in 100 Th. des zu verdünnenden Oleums, c das SO_3 in 100 Th. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure bedeutet. Die Werthe für a und b werden aus der obigen Tabelle entnommen; c erfährt man durch Multiplikation des Procentgehaltes der Schwefelsäure an H_2SO_4 mit 0,816.

Prüfung. Ausser erdigen Bestandtheilen, schwefelsaurem Eisenoxyd und kohligen Substanzen enthält die rauchende Schwefelsäure, wenn Wasser dabei vorgeschlagen war, fast immer schweflige Säure und zuweilen Selen, ferner Oxydationsstufen des Stickstoffs (Salpetersäure, salpetrige Säure etc.), wenn man zur Entfernung färbender Substanzen Salpetersäure zugesetzt hat. Wurde englische Schwefelsäure vorgeschlagen, so enthält die rauchende Säure alle Verunreinigungen der letzteren (z. B. Arsen, schwefelsaures Bleioxyd etc.). Aus saurem schwefelsauren Natron dargestellte Säure kann schwefelsaures Natron enthalten. Je mehr die Säure an der Luft raucht und je mehr sie beim Eintröpfeln im Wasser zischt, um so mehr wasserfreie Säure enthält sie. Reine Säure verflüchtigt sich ohne jeden Rückstand.

Ueber die Prüfung auf diese Verunreinigungen vgl. das bei der Prüfung der gewöhnlichen Schwefelsäure Angeführte (s. u.).

Quantitative Analyse.

Schon die Probenahme hat hier ihre Schwierigkeiten. Bei dem flüssigen Oleum oder den theilweise oder ganz krystallisirten Produkten bis 45 Proc. SO_3 sind diese nicht sehr gross, da die letzteren sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefässe auf dem Sandbade bei 30° verflüssigen lassen. Zugelöthete Blechflaschen werden in den Fabriken meist in einem erwärmten Raume aufgestellt, so dass ihr Inhalt ohnehin flüssig ist. Wenn man vor dem Erwärmen den Verschluss öffnet und sofort wieder mit einem Uhrglase bedeckt, so findet kein merklicher Verlust an Gehalt statt; dies verhütet das Entstehen von Druck, welcher beim Oeffnen einen Unfall verursachen könnte.

Die an SO_3 reicheren Produkte lassen sich durch Erwärmen nicht völlig verflüssigen; es bleibt immer ein gallertartiger Rückstand, aber da dieser dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Theer hat, so kann man das Muster unbesorgt dem letzteren entnehmen.

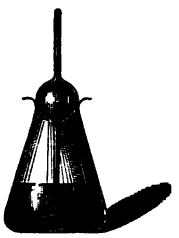
Das so gezogene grössere Muster dient zur Entnahme der für die Analyse dienenden Proben mittels der nachher zu beschreibenden Pipetten.

Festes Oleum (Pyroschwefelsäure) muss in der Probeflasche vor dem Ansaugen der Probe durch mässiges Erwärmen verflüssigt werden

und bleibt dann lange genug flüssig, um es auch nach dem Wägen noch aus der Pipette auslaufen lassen zu können. Eigentliches Anhydrid oder dem nahe kommende Produkte können jedoch nicht in dieser Art behandelt werden, weil sie dabei zu massenhafte Dämpfe ausstossen würden. Hier verfährt man nach Stroof wie folgt. Einige Stücke des Anhydrids werden in einer Flasche mit Glasstopfen abgewogen und hier mit so viel genau analysirtem Monohydrat gemischt, dass ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proc. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30—40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Die Analyse des Gemisches wird wie sonst bewerkstelligt.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird nach Clar und Gaier[1]), Dr. Winkler (Höchst) und Lunge[2]) folgendermaassen ausgeführt.

Fig. 104.



Das Oleum wird abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren von ca. 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, kapillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hülfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen ein dichtschliessender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein partielles Vakuum her, schliesst den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der kapillaren Enden der Wiegekugel und lässt nun durch Oeffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der kapillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Kapillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maasse statt) und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergiesst sich dann die Säure in den Tiegel statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben (Fig. 104) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird und in welchem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief ein-

---

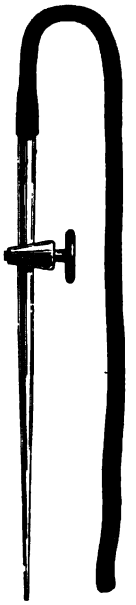
[1]) Chem. Ind. **4**, 251.

[2]) Taschenbuch S. 149.

taucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Kapillarrohr nach und spült schliesslich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrirung verwendet. Diese erfolgt mit $^1/_5$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Lackmus oder besser Methylorange als Indikator. Von der gefundenen Acidität wird die von SO_3 herrührende und durch Titriren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Fig. 105.

Fig. 106.



Clar und Gaier[1]) wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 105) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt, beschwert den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und lässt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung, in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50—60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man denselben mit dünnem Platindraht vorher an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaktion am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Theil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaktion die Verdünnung seines Inhaltes. Durch

[1]) Chem. Ind. 4, 251; Winkler's Maassanalyse, Freiberg 1883, S. 46.

Abkühlen des Kolbens von aussen lässt sich die Procedur beschleunigen: Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung, ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen aussen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $^1/_5$ Normal-Natron und Methylorange als Indikator titrirt.

Sehr bequem zum Aufsaugen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler[1]) empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 106). Die konische Verjüngung des zur Kapillare ausgezogenen längeren Rohrendes muss eine recht gleichmässige, der Schluss des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Theil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Dritteln mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so dass ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfliesst. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, und bewirkt den Ausfluss der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulirung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so lässt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestossenen, krystallisirten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfliessen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt (vgl. jedoch a. f. S.). Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, lässt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Theil titrirt.

Fig. 107.

Am bequemsten, nicht nur für diesen Zweck, sondern überhaupt in allen Fällen, wo Flüssigkeiten abgewogen werden sollen, welche mit der Luft nicht in Berührung kommen dürfen (rauchende Säuren aller Art, Ammoniak etc.), ist die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey. Fig. 107. Die Hähne *a* und *c* müssen auch ohne Einfetten dicht schliessen.

---

[1]) Winkler's Maassanalyse, Freiberg 1883, S.45; Lunge's Taschenbuch S. 120.

Man schliesst *c*, öffnet *a*, saugt bei *d* und schliesst während des Saugens *a*, so dass in *b* eine Luftverdünnung entsteht. Nun taucht man *e* in die Säure ein und öffnet *c*, aber nicht *a*, worauf die Säure in der Pipette aufsteigt; sie darf jedoch nicht bis *c* steigen. Die Dämpfe werden in *b* zurückgehalten. Man schliesst *c*, reinigt *e* auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr *f* und wägt. (Bei stark rauchender Salpetersäure u. dgl. kann während des Wägens ein Tröpfchen aus der Spitze von *e* austreten. In solchen Fällen ist es besser, von vornherein etwas Wasser in *f* mitzuwägen, wobei aber die leere Pipette noch nicht in *f* eingeführt sein darf, damit ihre Spitze nicht benetzt wird.) Dann nimmt man sie aus *f* heraus, steckt *e* in Wasser, lässt durch Oeffnen von *c* den Inhalt langsam auslaufen, spritzt durch *d* und *a* etwas Wasser in *b* ein, lässt etwas stehen und spült vollständig nach. Wenn man nur 0,5—1 g Säure abgewogen hat, titrirt man lieber direkt; die Resultate fallen so genauer als beim Verdünnen auf grösseres Volumen und Herauspipettiren aus. Bei grösseren Mengen verdünnt man auf ein bestimmtes Volumen und pipettirt einen Theil zur Analyse heraus.

Bei stärkstem (über 70proc.) Oleum kann man nicht direkt in Wasser einlaufen lassen, ohne Verlust zu erleiden. Man wägt dieses in Glaskügelchen wie oben ab, schmilzt beide Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschliesst diese mit einem dicht schliessenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, lässt etwas stehen und titrirt. (Das früher vorgeschriebene Auslaufenlassen in gepulvertes Glaubersalz giebt nicht ganz genaue Resultate, weil der Umschlag der Farbe des Indikators dabei nicht scharf ist.)

Wie schon erwähnt (S. 333), muss man von der durch Titration ermittelten Acidität dasjenige abziehen, was auf Rechnung von schwefliger Säure kommt, die kaum je in käuflichem Oleum fehlt. Lunge (Zschr. angew. Ch. 1895, 221) hat folgenden hierbei zu beachtenden Umstand hervorgehoben:

Man bestimmt allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesammtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, dass beim Titriren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indikators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 Mol. NaOH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist: bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. NaOH verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden. (Thompson,

Chem. News 47, 126; Lunge, Dingler's Journ. 250, 531; Z. f. angew. Ch. 1890, 563; Blarez, C. r. 103, 69.)

Es ist aus diesem Grunde nicht thunlich, die rauchende Schwefelsäure mit Lackmus zu titriren, weil man dann gar nicht weiss, wieviel man für SO_2 in Abzug bringen soll. Da auch Phenolphtaleïn wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehalts der Natronlauge (Ammoniak fällt ja hier als Titrirflüssigkeit ausser Betracht) kein guter Indikator für diesen Fall ist, so wird man jedenfalls beim Methylorange bleiben müssen, muss aber dann bedenken, dass 1 ccm Normalnatron (0,040 g Na OH), das $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,040 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,064 g SO_2) neutralisirt. Man darf also für jedes verbrauchte ccm der $^1/_{10}$ Jodlösung nicht, dem Aequivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $^1/_2$ N.-Natron u. s. w. von dem Gesammttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr grossen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

Dies sei durch ein konkretes, aus der Praxis genommenes Beispiel klarer gemacht. Zur Analyse wurden verwendet 3,5562 g Oleum, das auf 500 ccm gebracht wurde; für jede Probe wurden 100 ccm = 0,71124 g Oleum verbraucht. Bei der Titrirung verbrauchte man 5,40 ccm Jodlösung, entsprechend $5{,}40 \times 0{,}0032 = 0{,}01728$ g SO_2, d. i. 2,43 Proc. SO_2 im Oleum. Ferner brauchte man beim Titriren mit Methylorage 34,40 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge. Hätte man nun dem einfachen Aequivalentverhältnisse nach 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jod = 0,2 $^1/_2$ N.-Natron gesetzt (wie es in der betreffenden Fabrik in der That geschehen war!), so hätte man von den 34,40 ccm $^1/_2$ N.-Natron für die SO_2 $0{,}2 \times 5{,}40 = 1{,}08$ ccm in Abzug bringen müssen; die übrigen 33,32 ccm entsprechen dann 0,6664 g SO_3 oder 93,70 Proc. SO_3. Das Oleum enthielte dann in 100 Theilen:

93,70 SO_3 2,43 SO_2 3,87 H_2O.

3,87 Wasser entspricht 17,20 SO_3; das Oleum wäre also klassificirt worden als $93{,}70 - 17{,}20 = 76{,}50$ Proc. freie SO_3 haltend.

In Wirklichkeit durfte man aber für die 5,40 ccm $^1/_{10}$ N.-Jod nur 0,54 ccm $^1/_2$ N.-Natron abziehen, behielt also 33,86 ccm = 0,6772 g SO_3 = 95,21 Proc. Das Oleum enthielt also in Wirklichkeit:

95,21 SO_3 2,43 SO_2 2,36 H_2O.

Den 2,36 H_2O entspricht 10,49 SO_3; somit bleibt noch 95,21 minus 10,49 = 84,72 Proc. freies SO_3. Man hatte also durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure einen Irrthum von 8¼ Proc. freiem SO_3 zum Nachtheil der Fabrik begangen!

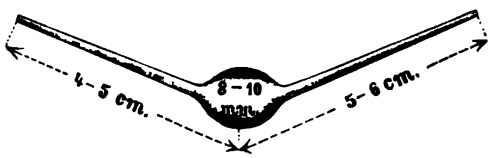
Genau dieselbe Rücksicht muss man natürlich nehmen, wenn man, statt das Wasser mit 4,444 zu multipliciren, um das dadurch gebundene SO_3 zu finden, die Gnehm'sche Tabelle (S. 330) anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparniss bei der Rechnung gewährt. Man muss nämlich den ersten Theil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesammt-SO_3, SO_2 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muss aber doch ausser Spiel bleiben und darf nicht etwa, durch unrichtige Anwendung der Tabelle, so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre. Man darf also nicht in der Tabelle einfach die einem Gesammtgehalte von 95,21 Proc. SO_3 entsprechende Zahl aufsuchen bezw. durch Interpolation ermitteln; man käme dann auf nur 73,26 Proc. freies SO_3, also ein total falsches Resultat, noch falscher als vorhin. Vielmehr muss man sagen: die SO_2 bleibt zunächst ausser Betracht; die gefundenen 95,21 Proc. SO_3 müssen auf 95,21 + 2,36 = 97,57 Th. wasserhaltige Säure verrechnet werden und machen dann 97,57 Proc. derselben aus. Beim Aufsuchen dieser Zahl und Interpoliren mit der Gnehm'schen Tabelle finden wir 86,82 Proc. SO_3 und 12,18 Proc. H_2SO_4. Diese 86,82 Proc. müssen nun auf die SO_2-haltige Säure umgerechnet werden, was $\frac{97{,}57 \times 86{,}82}{100} = 84{,}71$ Proc. SO_3 ausmacht. Wir sind also auf dasselbe Resultat wie vorher gekommen, haben aber erheblich mehr Rechnungen ausführen müssen, um so mehr, als die Interpolationen nicht gut im Kopfe auszuführen sind.

Im Obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444 fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Rosenlecher (Z. anal. Ch. 37, 209) beschreibt ganz eingehend die in Freiberg für die Betriebskontrole angewendete Methode. Man stellt sich Wägeröhrchen von der in Fig. 108 gezeigten Gestalt aus einer 5—6 mm weiten Glasröhre dar, gleich eine grössere Anzahl auf einmal, wobei die auf der Figur angegebenen Dimensionen einzuhalten sind. Die Enden der Kapillaren werden vor einer kleinen Spiritusflamme auf ½ mm, bei ganz starkem Oleum und Anhydrid auf ¼ mm Oeffnung verengert. Die Füllung erfolgt durch Ansaugen vermittelst eines über die kürzere Kapillare gezogenen kapillaren Gummischlauches eventuell

unter Einschiebung eines mit Krystallsoda gefüllten Reagircylinders. Man saugt, bis die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen beginnt, die schweren Anhydriddämpfe aber noch nicht bis in den kurzen Schenkel gelangt sind. Nun dreht man das Kugelröhrchen so, dass die Schenkel nach oben stehen, bringt durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit grösstentheils in die Kugel, wischt gründlich mit Filtrirpapier ab und legt die gefüllten Röhrchen der Reihe nach quer über eine mit numerirten Ausschnitten versehene Pappschachtel. Die Abwägung erfolgt auf einem Platintiegel (S. 332) oder auf einem dazu angefertigten Gestell aus Messingdraht. Bei der angegebenen Weite der Kapillaren ist eine Wasseranziehung oder Verdunstung während der Zeit der Vorbereitung und des Wägens selbst bei reinem Anhydrid nicht zu befürchten; doch darf man natürlich die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direkt mit den Fingern angreifen, um sie nicht zu erwärmen. Die Ueberführung in wässrige Lösung erfolgt durch Einführung in mit 20 — 30 ccm Wasser von Zimmertemperatur und dem Indikator

Fig. 108.



beschickte Flaschen in der Art, dass das Oleum nicht ausfliessen kann. Aufsetzen des Glasstöpsels, der vom Wasser benetzt sein muss, und in horizontaler Lage der Flasche, wobei der Indikator seine Farbe noch behalten soll, festes Eindrücken des Stöpsels und Schütteln der Flasche bis zu völliger Zertrümmerung des Röhrchens und Verschwinden der weissen Dämpfe, worauf man durch den Flaschenhals selbst titrirt. Selbst bei schnellem Arbeiten betragen die Differenzen selten mehr als 0,15 Proc. (was sich augenscheinlich auf den Gesammtsäuregehalt, nicht auf das freie SO_3 bezieht).

Setlik[1]) giebt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure an, welche für Betriebszwecke (aber nicht für den Verkauf) hinreichend genau ist. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft der rauchenden Schwefelsäure, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wiegt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen, am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130 bis

[1]) Chem. Z. 1889, 1670.

200 ccm fassenden Kolben und lässt destillirtes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ ccm getheilten Handbürette langsam tropfenweise zufliessen. Da die Reaktion immerhin sehr heftig ist, so muss man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der ins Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaktion ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaktion muss man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbirt ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Das Berechnen der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das Muster 26,64 Proc. freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angiebt:

Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3	Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,552	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proc. SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaktion wegen nicht gut direkt titrirt werden kann. Zweckmässiger verdünnt man das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 Proc. Natürlich muss das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt werden. Setlik empfiehlt diese Methode zur Fabrikationskontrole. Bei ein wenig Uebung sei sie schnell auszuführen und bleibe hinsichtlich Genauigkeit (?) nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist.

Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge**, Zürich.

A. Salzsoolen und Salinenbetrieb[1]).

Die Salzsoolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher u. s. w.) als auch dem ihrer technischen Verwerthung (Salinen, Ammoniaksodafabrikation etc.) einer regelmässigen Kontrole mittels Aräometer (oder Densimeter) unterworfen. Selbstverständlich hat man (auch im technischen Betriebe) genau auf Normaltemperatur zu achten und sich von der Genauigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen. Ueber die Prüfung der Aräometer auf Richtigkeit und über die häufige Fehlerhaftigkeit der im Handel sich findenden (namentlich billigeren) Aräometer siehe S. 150.

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein direktes Ablesen der „Löthigkeit“ oder „Pfündigkeit“ gestatten. Mit „Löthigkeit“ („Procentigkeit“) bezeichnet man die Gewichtstheile Rohsalz, welche in 100 Gewichtstheilen Salzsoole enthalten sind; unter „Pfündigkeit“ versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfündigkeit“ die Pfunde Wasser, welche in einem Kubikfuss Soole enthalten sind, während „Grädigkeit“ die Gewichtstheile Wasser angiebt, in welchen je ein Gewichtstheil Rohsalz gelöst ist.

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 109,4° und enthält bei dieser Temperatur zwischen 29,4 und 29,5 Proc. Kochsalz.

Ueber die Beziehungen zwischen specifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt giebt folgende für 15° C. giltige Tabelle Auskunft.

---

[1]) Meist auszüglich nach Böckmann.

Vol.-Gew.	Procent Na Cl	Vol.-Gew.	Procent Na Cl	Vol.-Gew.	Procent Na Cl
1·00725	1	1·07335	10	1·14315	19
1·01450	2	1·08097	11	1·15107	20
1·02174	3	1·08859	12	1·15931	21
1·02899	4	1·09622	13	1·16755	22
1·03624	5	1·10384	14	1·17580	23
1·04366	6	1·11146	15	1·18404	24
1·05108	7	1·11938	16	1·19228	25
1·05851	8	1·12730	17	1·20098	26
1·06593	9	1·13523	18	1·20433	26·395

Eine neue Untersuchung über die spec. Gewichte von Chlornatriumlösungen, mit Reduktion auf Wasser von 4° und allen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln, ist von H. C. Hahn angestellt worden (Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 621; ausg. Ch. Cbl. 1898, II, 699). Für technische Zwecke hat dies gerade wegen der grossen erforderlichen Subtilität kein Interesse.

Analyse der Salzsoolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das specifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Baumé'schen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der auf S. 154 angegebenen Reduktionstabelle der Grade Baumé auf specifisches Gewicht).

2. Gesammt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Soole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der bei Prüfung des Salzes erwähnten Silberlösung titrirt.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Soole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heisser Chlorbaryumlösung gefällt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser dekantirt und auf dem Filter selbst ausgewaschen.

4. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia. $^1/_4$ l Soole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit Ammoniak gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Thonerde in bekannter Weise ermittelt.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia auf die S. 352 angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (siehe unten) angegebenen Principien.

5. Doppeltkohlensaure Salze von Eisenoxydul, Kalk und

Magnesia. Man kocht 500 ccm Soole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyer'schen Kolben ziemlich stark ein, setzt von Neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schliesslich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak, wiederholt event. Lösen und Fällen, filtrirt das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), titrirt nach der Reduktion ohne Verdünnung mit Chamäleonlösung und zieht die für die schwache Rothfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Chamäleon ab. Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia wie S. 352. Man führt die doppeltkohlensauren Salze in der Analyse als kohlensaure Salze an und hat selbstverständlich von der sub 4 gefundenen Gesammtmenge Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen Mengen kohlensaurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalkes und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbikarbonat pflegt in den Salzsoolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich doppeltkohlensaure Magnesia in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnöthig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergiebt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandtheile von dem Gewichte eines Liters Soole.

Die Resultate werden auf 1 l Soole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysirt wird) umgerechnet.

B. Kochsalz (Steinsalz)[1]).

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt nach Carnelley[2]) bei 772°, nach V. Meyer und Riddle bei 815,4°.

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandtheile enthalten: Feuchtigkeit, an Calciumsulfat etc. chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumkarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl etc.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz"), Thon[3]).

[1]) Grösstentheils nach Böckmann.

[2]) J. Chem. Soc. 1878, **2**, 280.

[3]) Durch einen derartigen Thongehalt (selten mehr als 0,1 Proc.) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Thones, eine gelbe, braune, röthlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

Seltener können (in minimalen Spuren) im Salze vorkommen: Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnissmässig leicht löslich sich in den Mutterlaugen anreichern. (So fand Krauch in der koncentrirten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g Ka Br, 0,0137 g Ka J und 8,9833 g Li Cl pro Liter.) Borsaure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Stassfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so gross, dass das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird.

Ein grösserer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 Proc. genügt schon) giebt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutender Gehalt an Chlorcalcium.

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturirtem Salz und von reinem Chlornatrium (für analytische Zwecke).

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe. Von jeder neu angekommenen Sendung nimmt man entweder nach beendigtem Ausladen (aus dem Schiffe oder Wagen) eine Probe im Lagerraume an verschiedenen Stellen der Salzhaufen, oder man nimmt während des Ausladens zeitweise kleine Proben, welche jeweils in eine bereitstehende, bedeckt gehaltene Probekiste geworfen werden.

In beiden Fällen wird nach beendigter Probenahme der Inhalt der Kiste auf ein auf dem Fussboden ausgelegtes grosses Stück starken Packpapieres flach ausgebreitet und vorhandene grössere Knollen mit einem grossen porzellanenen Pistill zerdrückt. Alsdann mischt man die ganze Probe tüchtig, indem man zu wiederholten Malen dieselbe zu einem Haufen aufschichtet und dann wieder flach ausbreitet. Schliesslich füllt man etwa 200 g nach vorherigem raschen, feineren Zerreiben in einem Porzellanmörser in eine trockene Stöpselflasche (vgl. auch S. 14).

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kali, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen (wenn es sich um Küchensalz handelt) auf Metallsalze (Blei, Kupfer, Zinn), die es aus den Geräthen bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, dass man eine grössere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrirten Auszug auf $^1/_3$ eindampft, nochmals filtrirt und das Filtrat in zwei Theile theilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (citronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch unten die Krauch'sche Prüfung auf Jod.)

c) Die quantitative Analyse des Salzes geschieht bei der regelmässigen Kontrole des technischen Betriebes gewöhnlich durch ein abgekürztes Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesammt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand (und Thon), sowie (durch Differenz annähernd) den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia findet (siehe unten), und das vorhandene Chlormagnesium, sowie das Natriumsulfat resp. Chlorcalcium an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgetheilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Princip berechnen kann.

1. ***Wasser.*** *a*) Feuchtigkeit. Nach der Vorschrift in Lunge's Taschenbuch S. 151 werden 5 g des Salzes im gut bedeckten Platintiegel (um Verknistern zu verhindern) erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesammtwassergehalt (Feuchtigkeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenes Wasser) bestimmt. Diese sehr allgemein eingeführte Methode hat den Nachtheil, dass trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Wahl möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schliessendem Deckel und durch Stellen des den Tiegel tragenden Statives auf einen Bogen schwarzen Glanzpapieres lässt sich dieser in der Regel bis zu 0,1 Proc. und darüber betragende Verlust zwar sehr reduciren, allein die ganze Methode entbehrt eben doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne direkte Beaufsichtigung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 Proc. Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden ins Gewicht, und es ist namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 Proc. Wasser) die genannte Methode in Folge stärkeren Verknisterns weniger genau.

Böckmann empfiehlt deshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine grössere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehülfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Kapacität ca. $^1/_4$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann führt man etwa 5 g Salz, welches gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in

dünner Schicht bedecken wird, ein und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher angezündetes transportables Sandbad auf Vierfuss mit Brennerkranz von den Dimensionen 40 × 20 cm, dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen wird und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer'scher Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer'schen Kolben nach dem Wiederaufsetzen der zugehörigen Trichter[1]) der Reihe nach vom Sandbade herunter, lässt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maasse wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direkt und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze, und zwar dieses Mal, um Verluste durch Dekrepitiren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrössten Theiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches als in chemischer Bindung (an Calciumsulfat etc.) im Salze vorhanden anzusehen ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1 Proc., selten mehr als $^1/_4$—$^1/_3$ Proc. beträgt, so kann man die Ermittelung des „chemisch gebundenen Wassers" bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

2. ***Gesammt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium).*** 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 343) werden im Becherglase in lauwarmem Wasser gelöst, worauf man die Flüssigkeit in einem 1000 resp. 500 ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,1 resp. 0,2 g Salz) werden in einem Kelchglase mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10 proc. Kaliumchromatlösung versetzt und mit einer Silberlösung titrirt, die nach Böckmann im Liter etwa 5,8 g Silbernitrat enthält. Bei dieser Concentration wird 1 ccm der Silberlösung etwa 0,00199 g Chlornatrium

[1]) Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsikkator) gestatten und bei der sub β) beschriebenen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

entsprechen, und man wird demnach in unserem Beispiele ca. 50 resp. ca. 100 ccm Silberlösung verbrauchen, wenn ein Salz von 99,5 Proc. Gesammt-Chlor, ausgedrückt in Chlornatrium, vorliegt. Man wendet also im ersteren Falle eine in $^1/_{10}$ getheilte 50 ccm-, im zweiten Falle eine in $^1/_{10}$ getheilte 100 ccm-Bürette an und wird bei Analyse der verschiedensten im Handel sich findenden Salze unter Zugrundelegung der obigen Gewichts- und Maassverhältnisse von dieser Silberlösung etwa 45—50 resp. 90—100 ccm gebrauchen.

In einem besonderen Versuche ermittelt man, wie viel Zehntel-Kubikcentimeter Silberlösung man gebraucht, um 110 ccm[1]) destillirtes Wasser, welche mit 10 Tropfen einer 10 proc. Chromatlösung versetzt wurden, für sich mit Silberlösung schwach röthlich zu färben. Diese Zahl (etwa 0,2 ccm) zieht man von der bei der Salztitration verbrauchten Gesammtzahl Kubikcentimeter Silberlösung ab. Natürlich kann man statt der obigen auch die gewöhnliche $^1/_{10}$ N.-Silberlösung (S. 114) verwenden. Wenn man 5,85 g Salz zu 500 ccm auflöst und 25 ccm davon zur Titrirung verwendet, so zeigt die verbrauchte Zahl ccm der Silberlösung $\times 2$ direkt die Procente Na Cl an.

3. ***Schwefelsäure.*** Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure[2]) gelöst. Die Flüssigkeit wird in einem $^1/_2$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 250 ccm des Filtrates werden im Becherglase erwärmt und mit heisser Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird im Becherglase durch Dekantiren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und auf dem Filter ebenso ausgewaschen.

4. ***Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia.*** 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser gelöst. Man filtrirt durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tarirt ist (S. 33). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit genügend Wasser, um allen Gyps in Lösung zu bekommen. Man dekantirt das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schliesslich bringt man den Rückstand aufs Filter und trocknet bei 100°, wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Thon, Sand, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk etc.) ergiebt. Man löst dasselbe nun auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titrirt nach Reduktion

[1]) d. h. dasselbe Volumen, in welchem das Salz titrirt wurde.

[2]) Bei stark thonhaltigem Salze muss man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gyps zu lösen.

mit Zink mit Chamäleonlösung (etwa 1 g $KMnO_4$ pro Liter enthaltend) das Eisenoxyd. Die direkte Titration der salzsauren, nach der Reduktion mit Mangansulfat (20 ccm einer 20proc. Lösung) versetzten Lösung giebt wegen Unsicherheit der Endreaktion weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filterrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Thon ergiebt. Addirt man zu diesen beiden Bestandtheilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate des in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt.

Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesammt-Chlornatrium“ abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergiebt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Ueberschuss als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

J. und S. Wiernik (Z. angew. Ch. 1893, 43) heben hervor, dass man in Kochsalz und Salzsoolen das Magnesiumchlorid direkt bestimmen solle, da nach der üblichen Berechnungsweise ganz irrige Resultate erfolgen können. Sie extrahiren das getrocknete Salz mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium löst, und bestimmen in dem vom Alkohol befreiten Auszuge entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlor durch Titriren, was übereinstimmend $MgCl_2$ ergeben soll. In der ursprünglichen Lösung bestimmen sie wie gewöhnlich die gesammte Magnesia, Kalk, Chlor und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Ueberschuss an Magnesia über die bei der direkten Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein etwaiger Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat verrechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Menge Chlor zieht man vom Gesammt-Chlor ab und berechnet das übrige Chlor als NaCl.

(Alle diese Berechnungen wären ganz illusorisch für verdünnte Lösungen, bei denen die Salze fast ganz in Ionen gespalten, zum Theil auch hydrolytisch dissociirt sind, aber hier haben wir es allerdings mit festen Salzen koncentrirter Lösungen zu thun, bei denen grösstentheils wirklich vorhandene Salze anzunehmen sind.)

II. Denaturirtes Salz[1]. Nach dem neuen für das deutsche Zoll-

[1]) Nach Böckmann.

vereinsgebiet gültigen Gesetze vom Jahre 1888 schreiben die Ausführungsbestimmungen über die Erhebung einer Abgabe von Salz folgende Denaturirungsmittel vor:

1. Für Viehsalz. Die häufigste Denaturirung für Viehsalzlecksteine (Kugeln aus denaturirtem Sekunda-Salz und Lehm) ist ein Gemenge von Eisenoxyd und Wermuthpulver, und zwar ist Vorschrift a) für Siedesalz: 1/4 Proc. Eisenoxyd und 1/4 Proc. Wermuthpulver; b) für Steinsalz: 3/8 Proc. Eisenoxyd und 1/4 Proc. Wermuthpulver.

Statt Wermuth ist auch Holzkohle gestattet, und zwar a) für Siedesalz: 1/4 Proc. Eisenoxyd und 1/4 Proc. Holzkohlenpulver; b) für Steinsalz: 3/8 Proc. Eisenoxyd und 1/4 Proc. Holzkohlenpulver.

2. Für Düngesalz: 1 Proc. Russ.

3. Für gewerbliche Zwecke: Von der Denaturirung des zur Sulfat- und Ammoniaksodafabrikation steuerfrei zu verwendenden Salzes kann abgesehen werden, wenn diese Verwendung unter ständiger steuerlicher Kontrole erfolgt.

Sofern das Bestellsalz für zuverlässige Gewerbtreibende auf den Salzwerken denaturirt wird und ein anderes Denaturirungsmittel als Schwefelsäure für das betreffende Gewerbe nicht zulässig ist, ist Denaturirung mit 2 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure von 66° B. mit 3 bis 4 Th. Wasser verdünnt) oder auch nur mit 1 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure 66° B. mit 1 Th. Wasser) gestattet.

Weitere fünf Denaturirungsmittel werden ebenfalls häufiger für Gewerbesalz verwendet: 1/4 Proc. Petroleum (namentlich für Gerbereien), 4 Proc. Eisenvitriol, 1 Proc. Seifenpulver (nach vorheriger Prüfung der Reinheit des Seifenpulvers; siehe weiter unten). Diese beiden letztgenannten Denaturirungsmittel pflegen für das in Bierbrauereien zum Eismachen verwendete Salz angewendet zu werden; 1 Proc. Kienruss (für Glas- und Porzellanfabriken) und 1/4 Proc. Kienöl (für Gerbereien).

Ausserdem existiren noch eine ganze Zahl weniger oft zur Anwendung gelangender, gesetzlich gestatteter Denaturirungsmitteln, z. B. 2 Proc. rauchende Salzsäure, 1 1/2 Proc. Zinnchlorür, 1/2 Proc. Mineralöl (Braunkohlenöl), 1/4 Proc. Eisenoxyd mit 0,05 Proc. Thieröl, 2 Proc. Pinksalz (Ammoniumzinnchlorid), 6 Proc. Alaun mit 1/8 Proc. Kienöl, 4 Proc. Kupfervitriol, 5 Proc. Palmöl oder Kokosöl oder Thran, 2 Proc. feines Holzkohlen-, Torf-, Braunkohlen- oder Steinkohlenmehl, 3/4 Proc. Mennige, 1 Proc. Braunstein, 1 Proc. Smalte, endlich eine Mischung von 1/2 Proc. Thran und 1/4 Proc. Eisenoxyd oder von 1/2 Proc. Thran und 1/4 Proc. Kienruss für Siedesalz und von 1/2 Proc. Thran und 3/8 Proc. Eisenoxyd oder von 1/2 Proc. Thran und 3/8 Proc. Kienruss für Steinsalz.

Die oben erwähnte Prüfung des Seifenpulvers auf Reinheit erfolgt nach amtlicher Vorschrift auf nachstehende Weise: Man stellt

zunächst eine Probeflüssigkeit her, welche aus gleichen Raumtheilen 85proc. Alkohols und koncentrirter Essigsäure durch Mischen erhalten wird. Von dem zu untersuchenden Seifenpulver, das vor der Untersuchung etwa 8 Tage lang der Luft auszusetzen ist, bringt man in ein Reagirglas ungefähr 1 g, giesst von der Probeflüssigkeit 10—15 ccm darauf und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Kochen. Reines Seifenpulver giebt hierbei eine fast klare Lösung; fremde der Seife beigemischte Bestandtheile setzen sich zu Boden. Man lässt die Flüssigkeit sich vollkommen absetzen, giesst sodann vom Bodensatz ab und fügt zu der abgegossenen Flüssigkeit das gleiche oder doppelte Volumen Wasser. Bei sogen. mineralischem Seifenpulver, Talk etc. tritt in diesem Falle das Abscheiden von Fettsäuren an der Oberfläche als ölige Masse nicht ein. Reines Seifenpulver ist immer etwas gelblich gefärbt und besitzt schwach laugenhaft-fettigen Geschmack und schwachen Seifengeruch, während die mineralischen Fälschungsmittel farb-, geschmack- und geruchlos sind. Eine Beimischung von Soda, Kreide, Magnesia zum Seifenpulver, welche in der alkoholisch-essigsauren Probeflüssigkeit sich ebenfalls lösen, verrathen sich durch das stärkere Aufbrausen beim Lösen (eine ganz schwache Kohlensäureentwickelung zeigt auch reines Seifenpulver).

Eine qualitative Prüfung auf diese Denaturirungsmittel wird selten nothwendig sein. Denn es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturirtem Salz fast stets um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Procentsatzes des Denaturirungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu konstatiren ist. Man wird also fast stets auch wissen, um welche in ihrer Menge zu bestimmenden Denaturirungsmittel es sich handelt. Zudem verrathen sich die häufiger angewendeten Denaturirungsmittel leicht durch rein äussere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturirung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermuthpulver sowohl durch die rothe Färbung des Salzes als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermuthpulvers ohne Weiteres erkennbar. Russ und Kienruss verrathen sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigenthümlichen Geruch oder durch die öligen, kleinen sichtbaren Tropfen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen lässt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Procentzusatz des oder der betr. Denaturirungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Principien, die in den verschiedenen Abschnitten dieses Werkes besprochen sind. Hier sollen deshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtrirt und bestimmt (nach S. 346) das in Wasser Unlös-

liche. Letzteres kann ausser den (auf S. 347 besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes enthalten: von anorganischen Denaturirungssubstanzen Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen Holzkohle, Russ (Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver) und Wermuthpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergiebt sich die Menge der organischen Denaturirungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd durch Ausziehen mit warmer Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure (1 : 4) und Titriren eines aliquoten Theiles nach der Reduktion mit Chamäleonlösung (ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthaltend).

Die wässerige Lösung kann gelöst enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid), und in der wässerigen Lösung in Form öliger Tropfen vertheilt resp. als ölige Schicht auf der wässerigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Oele. Schwefelsäure, Salzsäure und Metallsalze bestimmt man nach bekannten Methoden. Hier sei nur die etwas häufiger vorkommende quantitative Ermittelung des Eisenvitriolzusatzes zum Salze besprochen. Man löst 20 g des mit Eisenvitriol denaturirten Salzes im 500 ccm-Kolben unter Luftabschluss, füllt zur Marke auf, lässt unter Luftabschluss event. kurze Zeit absitzen, pipettirt 100 ccm der Lösung (= 4 g Salz) heraus und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Da diese zum Versuch genommenen 4 g Salz mit 4 Proc. Eisenvitriol (= 0,16 g Eisenvitriol, enthaltend rund 0,032 g Eisen) denaturirt sein sollen und 1 ccm obiger Chamäleonlösung rund ca. 0,0017 g Eisen entspricht, so wird man etwa 18 ccm derselben verbrauchen, falls der Eisenvitriolzusatz der normale ist. Indessen darf hier wie bei allen diesen Denaturirungszusätzen selbstverständlich keine vollkommen homogene Mischung des Salzes mit dem Denaturirungsmittel vorausgesetzt werden.

Den Procentzusatz von Petroleum etc. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen desselben.

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke. Die Handelssorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat. chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss." genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch[1]) gewöhnlich geringe Spuren

[1]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 196.

von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel[1]) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig. Spuren von in Wasser Unlöslichem konnte Ref. zuweilen in Natr. chlorat. puriss. konstatiren.

Im Nachfolgenden theilen wir die Krauch'schen Prüfungsvorschriften (l. c.) für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g geben mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung; dieselbe wird auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt; nach mehrstündigem Stehen zeigt sich keine Schwefelsäurereaktion.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst und, nachdem die Lösung zum Kochen erhitzt wurde, oxalsaures Ammon, kohlensaures Natrium und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entsteht.

Jod: 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die koncentrirte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 308 ff. Man wendet ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, welche im Glover-Thurm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen koncentrirt worden ist. Nöthigenfalls vermischt man mit Kammersäure, um die geeignete Grädigkeit (59—60° B., jedenfalls aber nicht unter 55°) zu erhalten. — Wendet man das fabricirte Sulfat zur Glasfabrikation an, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich; Bestimmung desselben S. 324.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittels einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft dieselben in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Theil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

[1]) Arch. Pharm. 1888, 440.

Für die Betriebskontrole genügen die Bestimmungen 1 und 2; die übrigen dienen für Verkaufssulfat.

1. Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm, pipettirt 50 ccm heraus, setzt Lackmustinktur oder Methylorange zu und titrirt mit Normalnatron bis zur Neutralisation. Jedes Kubikcentimeter der Lauge entspricht 1 Proc. SO_3. Man berechnet die ganze Acidität auf SO_3, also auch HCl, sowie $NaHSO_4$ und sauer reagirende Eisen- und Thonerdesalze. Wenn man bei grösseren Mengen von Eisen- und Thonerdesalzen deren Einfluss auf diese Bestimmung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indikator, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien Säure und des Bisulfats anzeigen.

2. Chlornatrium. Von der für No. 1 angefertigten Lösung pipettirt man nochmals 50 ccm heraus, setzt die in 1 verbrauchte Menge Normalnatronlauge zu, um genau zu neutralisiren, sodann ein wenig Kaliumchromatlösung und titrirt mit Zehntelnormal - Silberlösung (S. 114). Jedes Kubikcentimeter dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im Ganzen) entspricht 0,146 Proc. Na Cl. Oder man bedient sich hierbei einer Lösung, welche im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthält und pro Kubikcentimeter 0,001 g Na Cl anzeigt; von dieser entspricht im vorliegenden Falle jeder Kubikcentimeter 0,025 Proc. Na Cl.

3. Eisen. Man löst 10 g Sulfat in Wasser, reducirt die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titrirt mit Chamäleon nach S. 99, oder bei sehr kleinen Mengen kolorimetrisch nach S. 324 f.

Nach Ost (Zschr. ang. Ch. 1896, 9) enthält in Bleipfannen dargestelltes Sulfat 0,009—0,029 Proc., in Eisenschalen dargestelltes 0,062 bis 0,130 Proc. Fe.

4. In Wasser Unlösliches, wenn vorhanden, wird wie gewöhnlich bestimmt.

5. Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nöthig mit Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Salmiak und Ammoniak zu, fällt mit oxalsaurem Ammon, glüht stark über einem Intensivbrenner von Müncke, Teclu u. dgl. und wägt als Ca O, eventuell mit Abzug von Fe_2O_3.

6. Magnesia wird im Filtrat von 5 durch Zusatz von phosphorsaurem Ammon gefällt; man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, trocknet, glüht und bestimmt als pyrophosphorsaure Magnesia. 1 Th. derselben ist = 0,36036 Mg O.

7. Thonerde. Man fällt die Lösung mit vollständig kohlensäurefreiem Ammoniak, filtrirt, glüht den Niederschlag, wägt ihn und zieht das Gewicht des nach 3 gefundenen Eisenoxyds ab; der Rest = Al_2O_3.

8. Schwefelsaures Natron. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt Kalk (zusammen mit Eisen) wie in 5, filtrirt ab, dampft das Filtrat zur Trockniss ein mit Zusatz weniger Tropfen reiner Schwefelsäure, glüht erst für sich, dann noch einmal nach Zusatz eines Stückchens von kohlensaurem Ammoniak und wägt. Von dem gefundenen Gewichte zieht man ab 1. das nach No. 2 gefundene Chlornatrium, berechnet auf schwefelsaures Natron (1,000 Na Cl = 1,2136 Na_2SO_4, oder jedes in No. 2 verbrauchte Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal - Silberlösung = 0,00177 g Na_2SO_4); 2. die nach No. 6 gefundene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$ (1,000 Mg O = 2,9703 $MgSO_4$). Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

Isbert und Venator (Z. angew. Ch. 1889, 66) verfahren wie folgt: Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlensaurem Ammoniak wird Eisenoxyd und Thonerde, Calcium- und Magnesiumkarbonat ausgefällt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, cirka 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Ueberführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand schwach geglüht bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesammtmenge Na_2SO_4 muss man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Die Methode von de Koninck ist in Lunge's Sodaindustrie, 2. Aufl., II, 80—81 beschrieben, diejenige von Grossmann auch oben S. 250. Da bei dieser (nach dem Urheber selbst), ein konstanter, unerklärlicher Fehler von 1,3 Proc. auftritt, so dürfte sie kaum für Handelszwecke zu empfehlen sein.

Eine Bestimmung des Gesammt-Natrons soll man nach Fenton (Proc. Chem. Soc. 1897—98, S. 21; Ch. Cbl. 1898, I, 688) in folgender Weise ausführen können. Man setzt zu einer koncentrirten neutralen Lösung des Natronsalzes einen Ueberschuss von dihydroxyweinsaurem Kalium und erhält die Mischung $^1/_2$ Stunde auf 0°. Das gefällte dihydroxyweinsaure Natrium wird abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleonlösung titrirt, wodurch die Dihydroxyweinsäure leicht oxydirt wird. Die Gegenwart von Magnesiumsalz schadet nicht, wohl aber diejenige von Ammoniumsalz.

E. Salzsäure.

Die tägliche Betriebskontrole hat sich auf die Prüfung der Stärke der aus den Thürmen, bezw. Trögen oder Bombonnes abfliessenden Säure und auf die Prüfung der vollständigen Kondensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der kondensirten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfliessende Säure durch einen Glascylinder fliessen zu lassen, in welchem ein Aräometer befindlich ist, so dass man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Von grösster Wichtigkeit ist die tägliche Kontrole des Entweichens von unkondensirtem Säuregas. Bei ziemlich feuchter Luft kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluss auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannenthürme, welche direkt mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Kondensation fortwährend weisse Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gase dadurch, dass sie sich sofort in der äusseren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weisse Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äusseren Luft in Berührung kommt.

Untersuchung der Austrittsgase aus der Salzsäure-Kondensation oder im Kamin.

In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass 95 Proc. aller HCl kondensirt werden müssen, und dass die in die äussere Luft entweichenden Gase nicht über $^1/_5$ Grain HCl pro Kubikfuss (= 0,457 g pro cbm) enthalten dürfen; die Gesammtacidität aller Gase darf das Aequivalent von 4 Grains SO_3 pro Kubikfuss (= 9,15 g pro cbm) nicht überschreiten. Das Gas soll auf 60° F. (= 15,5° C.) und 30 Zoll (= fast genau 760 mm) Quecksilberdruck reducirt sein.

Zur Prüfung des Kamingases auf HCl verwendet man einen Fletcher'schen Kautschuk-Blasebalg-Aspirator, welcher $^1/_{10}$ Kubikfuss fassen soll, jedoch jedenfalls geaicht werden muss, indem man das aus ihm ausgepresste Gas in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser umgestürztes Glasgefäss treten lässt und dann misst, wie viel das Volumen

beträgt. Man entnimmt dann eine grössere Anzahl von Balgfüllungen, indem man das Gas aus einem ziemlich weit in den Kamin hineinreichenden, 12 mm weiten Glas- resp. Porzellan- oder Platinrohre ansaugt, welches, sowie auch der Blasbalg, vorher mit destillirtem Wasser ausgespült wird. Man bringt 100—200 ccm destillirtes Wasser in den Blasbalg, saugt die entsprechende Zahl von Füllungen hindurch, lässt zuletzt etwas Wasser zum Ausspülen des Glasrohres in dieses treten, bringt den Inhalt des Blasbalges in eine Porzellanschale, filtrirt nöthigenfalls vom Russ ab, oxydirt etwa vorhandene SO_2 durch Kaliumpermanganat[1]), entfernt den Ueberschuss des letzteren durch eine Spur Ferrosulfat, neutralisirt mit reinem Natriumkarbonat, setzt ein wenig Kaliumchromat zu und titrirt mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Silbernitrat (S. 114). Jeder ccm $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat = 0,00365 g HCl.

Selbstverständlich kann man auch eine kontinuirliche Absaugung vermittelst eines grossen Aspirators einrichten, wie bei den Schwefelsäure-Austrittsgasen beschrieben (S. 299). Sehr viel kommt auf die Wahl eines richtigen Gefässes zur Absorption der Dämpfe an, worüber man S. 167 vergleiche. Hier wird namentlich die von den englischen Alkaliinspektoren neu konstruirte Absorptionsflasche, Fig. 101, am Platze sein.

Prüfung der Gase beim Hargreaves-Verfahren.

Bei diesem Verfahren (Lunge, Sodaindustrie, 2. Aufl., II, 203) werden bekanntlich Schwefelkies- (oder Blende-) Röstgase durch heisses Kochsalz geleitet, das in eisernen Cylindern aufgehäuft ist, und dadurch allmählich die SO_2 gegen HCl vertauscht, während das NaCl in Na_2SO_4 übergeht. Der Fortschritt des Verfahrens wird verfolgt, indem man an den Uebergangsstellen zwischen den einzelnen Cylindern Gasproben absaugt und diese in folgender Weise untersucht:

a) Gesammtacidität, am besten nach dem Verfahren von Lunge (S. 266).

b) Gehalt an Schwefeldioxyd, nach Reich (S. 263).

c) Gehalt an HCl, zu bestimmen in der für a) genommenen Probe durch Titriren mit Silbernitrat nach Mohr (S. 114) oder Volhard (S. 115).

Die Probe a zeigt durch Abzug von b und c, wieviel SO_3 in den Gasen vorhanden war.

Für laufenden Betrieb kann man auch entweder a oder b fortlassen und sich mit einer dieser Proben neben c begnügen.

---

[1]) Das ist nöthig, weil sonst die Chromat-Silbertitrirmethode versagen würde. Die Volhard'sche Methode (S. 115) liesse sich auch ohne dies anwenden.

Eigenschaften der Salzsäure.

Die Stärke der Säure wird meist nur mit dem Aräometer ermittelt. Der Gebrauch des Twaddell'schen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vortheil, dass die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Koncentration ziemlich mit dem Procentgehalt an HCl zusammenfallen. Die unten folgende neue Tabelle von Lunge und Marchlewski[1]) giebt für die gefundenen specifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Beaumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Procente an HCl, 18, 19, 20, 21 und 22gräd. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der ebengenannten Säuren (von 18 bis 22° B.) an.

Mittels folgender kleiner Tabelle kann man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen, indem die in dieser Tabelle angeführten Grössen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spec. Gew.	1·000—1·040	:	± 0·0002
- -	1·041—1·085	:	0·0003
- -	1·086—1·120	:	0·0004
- -	1·121—1·155	:	0·0005
- -	1·156—1·200	:	0·0006

M. Liebig[2]) bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittelung der Stärke der Salzsäure mittels Beaumé-Spindeln folgende Korrektion an:

für Salzsäure	von	0—4°	Bé.	± 0·07°	Bé.
- -	-	4—18	-	0·06	-
- -	-	18—20	-	0·05	-

Kremers[3]) hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0°—100° (Normaltemperatur 19,5°) mitgetheilt. Die neueste Tabelle ist von P. Fuchs[4]).

[1]) Z. angew. Ch. 1891, 135.
[2]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl. I, S. 768.
[3]) Pogg. Annal. 108, 115.
[4]) Z. angew. Ch. 1898, 753.

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Koncentration

nach Lunge und Marchlewski.

Volum-gew. $\frac{15°}{4°}$ bei R.	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proc. HCl	Proc. 18 grād. Säure	Proc. 19 grād. Säure	Proc. 20 grād. Säure	Proc. 21 grād. Säure	Proc. 22 grād. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1·000	0·0	0	0·16	0·57	0·53	0·49	0·47	0·45	0·0016	0·0057	0·0053	0·0049	0·0047	0·0045
1·005	0·7	1	1·15	4·08	3·84	3·58	3·42	3·25	0·012	0·041	0·039	0·036	0·034	0·033
1·010	1·4	2	2·14	7·60	7·14	6·66	6·36	6·04	0·022	0·077	0·072	0·076	0·064	0·061
1·015	2·1	3	3·12	11·08	10·41	9·71	9·27	8·81	0·032	0·113	0·106	0·099	0·094	0·089
1·020	2·7	4	4·13	14·67	13·79	12·86	12·27	11·67	0·042	0·150	0·141	0·131	0·125	0·119
1·025	3·4	5	5·15	18·30	17·19	16·04	15·30	14·55	0·053	0·188	0·176	0·164	0·157	0·149
1·030	4·1	6	6·15	21·85	20·53	19·16	18·27	17·38	0·064	0·225	0·212	0·197	0·188	0·179
1·035	4·7	7	7·15	25·40	23·87	22·27	21·25	20·20	0·074	0·263	0·247	0·231	0·220	0·209
1·040	5·4	8	8·16	28·99	27·24	25·42	24·25	23·06	0·085	0·302	0·283	0·264	0·252	0·240
1·045	6·0	9	9·16	32·55	30·58	28·53	27·22	25·88	0·096	0·340	0·320	0·298	0·284	0·270
1·050	6·7	10	10·17	36·14	33·95	31·68	30·22	28·74	0·107	0·380	0·357	0·333	0·317	0·302
1·055	7·4	11	11·18	39·73	37·33	34·82	33·22	31·59	0·118	0·419	0·394	0·367	0·351	0·333
1·060	8·0	12	12·19	43·32	40·70	37·97	36·23	34·44	0·129	0·459	0·431	0·403	0·384	0·365
1·065	8·7	13	13·19	46·87	44·04	41·09	39·20	37·27	0·141	0·499	0·469	0·438	0·418	0·397
1·070	9·4	14	14·17	50·35	47·31	44·14	42·11	40·04	0·152	0·539	0·506	0·472	0·451	0·428
1·075	10·0	15	15·16	53·87	50·62	47·22	45·05	42·84	0·163	0·579	0·544	0·508	0·484	0·460
1·080	10·6	16	16·15	57·39	53·92	50·31	47·99	45·63	0·174	0·620	0·582	0·543	0·518	0·493
1·085	11·2	17	17·13	60·87	57·19	53·36	50·90	48·40	0·186	0·660	0·621	0·579	0·552	0·523
1·090	11·9	18	18·11	64·35	60·47	56·41	53·82	51·17	0·197	0·701	0·659	0·615	0·587	0·558
1·095	12·4	19	19·06	67·73	63·64	59·37	56·64	53·86	0·209	0·742	0·697	0·650	0·620	0·590
1·100	13·0	20	20·01	71·11	66·81	62·33	59·46	56·54	0·220	0·782	0·735	0·686	0·654	0·622
1·105	13·6	21	20·97	74·52	70·01	65·32	62·32	59·26	0·232	0·823	0·774	0·722	0·689	0·655
1·110	14·2	22	21·92	77·89	73·19	68·28	65·14	61·94	0·243	0·865	0·812	0·758	0·723	0·687
1·115	14·9	23	22·86	81·23	76·32	71·21	67·93	64·60	0·255	0·906	0·851	0·794	0·757	0·719
1·120	15·4	24	23·82	84·64	79·53	74·20	70·79	67·31	0·267	0·948	0·891	0·831	0·793	0·754
1·125	16·0	25	24·78	88·06	82·74	77·19	73·74	70·02	0·278	0·991	0·931	0·868	0·828	0·788
1·130	16·5	26	25·75	91·50	85·97	80·21	76·52	72·76	0·291	1·034	0·972	0·906	0·865	0·822
1·135	17·1	27	26·70	94·88	89·15	83·18	79·34	75·45	0·303	1·077	1·011	0·944	0·901	0·856
1·140	17·7	28	27·66	98·29	92·35	86·17	82·20	78·16	0·315	1·121	1·053	0·982	0·937	0·891
1·1425	18·0		28·14	100·00	93·95	87·66	83·62	79·51	0·322	1·143	1·073	1·002	0·955	0·908
1·145	18·3	29	28·61	101·67	95·52	89·13	85·02	80·84	0·328	1·164	1·094	1·021	0·973	0·926
1·150	18·8	30	29·57	105·08	98·73	92·11	87·87	83·55	0·340	1·208	1·135	1·059	1·011	0·961
1·152	19·0		29·95	106·43	100·00	93·30	89·01	84·63	0·345	1·226	1·152	1·075	1·025	0·975
1·155	19·3	31	30·55	108·58	102·00	95·17	90·79	86·32	0·353	1·254	1·178	1·099	1·049	0·997
1·160	19·8	32	31·52	112·01	105·24	98·19	93·67	89·07	0·366	1·299	1·221	1·139	1·087	1·033
1·163	20·0		32·10	114·07	107·17	100·00	95·39	90·70	0·373	1·326	1·246	1·163	1·109	1·054
1·165	20·3	33	32·49	115·46	108·48	101·21	96·55	91·81	0·379	1·345	1·264	1·179	1·125	1·070
1·170	20·9	34	33·46	118·91	111·71	104·24	99·43	94·55	0·392	1·391	1·307	1·220	1·163	1·106
1·171	21·0		33·65	119·58	112·35	104·82	100·00	95·09	0·394	1·400	1·316	1·227	1·171	1·113
1·175	21·4	35	34·42	122·32	114·92	107·22	102·28	97·26	0·404	1·437	1·350	1·260	1·202	1·143
1·180	22·0	36	35·39	125·76	118·16	110·24	105·17	100·00	0·418	1·484	1·394	1·301	1·241	1·180
1·185	22·5	37	36·31	129·03	121·23	113·11	107·90	102·60	0·430	1·529	1·437	1·340	1·279	1·216
1·190	23·0	38	37·23	132·30	124·30	115·98	110·63	105·20	0·443	1·574	1·479	1·380	1·317	1·252
1·195	23·5	39	38·16	135·61	127·41	118·87	113·40	107·83	0·456	1·621	1·523	1·421	1·355	1·289
1·200	24·0	40	39·11	138·98	130·58	121·84	116·22	110·51	0·469	1·667	1·567	1·462	1·395	1·326

Nachweis der einzelnen Verunreinigungen

(wobei die Krauch'schen Prüfungen, welche sich ausschliesslich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind).

a) Rückstand *. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure grosse Schwierigkeiten und fand er beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefässe und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure *. *α*) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbaryum zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaktion.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg $BaSO_4$, entsprechend 1 mg H_2SO_4 pro 100 g Salzsäure, gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, dass er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaktion, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, beinahe mit reiner Soda (nicht Ammoniak) zu neutralisiren und dann mit Chlorbaryum zu fällen. Jeder Gewichtstheil $BaSO_4$ entspricht 0,34335 SO_3.

Für schnelle, ungefähre, zur Betriebskontrole geeignete Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure hat Lunge schon früher eine Abschätzung der durch Chlorbaryum hervorgebrachten Trübung vorgeschlagen. Rürup (Chem. Zg. 1894, 225) führt dies in etwas anderer Form folgendermaassen aus. Man benutzt unten geschlossene Glasröhren von 6 mm Weite, die sich oben auf 15 mm erweitern und mit Gummistopfen geschlossen sind. Der cylindrische, 6 mm weite Theil ist 250 mm lang und wird in folgende Weiser mit Theilung versehen. Man bereitet durch Mischung Säuren von verschiedenen Schwefelsäuregehalten, 0,4, 0,6 etc. bis 3,0 Proc. SO_3, 10 ccm von jeder, erhitzt jedes Muster zum Sieden, giesst in die Röhrchen ein, neutralisirt beinahe mit koncentrirtem Ammoniak, fällt mit heisser Chlorbaryumlösung und lässt absitzen. An der Stelle des Glases, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man eine Marke, die zugleich die Procente

SO_3 angiebt. Hat man einmal die Röhrchen so graduirt, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduirung, indem man mit 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure anfängt, mit NH_3 fast neutralisirt, zum Kochen erhitzt, in eines der Röhrchen giesst, 5 ccm gesättigte $BaCl_2$-lösung zugiebt, den Gummistopfen aufsetzt, gut schüttelt und nach 5 Minuten das Volumen des Niederschlages abliest. Dieses Verfahren soll bis auf 0,05 Proc. genau sein.

c) Arsen. Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen bietet, besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher.

α) Nach Krauch ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe aushält, für die meisten analytischen Zwecke gut.

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $^1/_{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. germ. III. wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Th. krystallisirtes Zinnchlorür werden mit 1 Th. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtrirt wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hager'sche Kramatomethode[1]) ist bei grosser Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Kubikcentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser nnd versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur soweit erhitzt, dass kein Ammoniaksalz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen rother bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde von Schlickum[2]) angegeben. Bringt man ein winziges Kryställchen (0,01 bis 0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch SH_2 (in Folge der Reduktion der SO_2 durch Zinnchlorür). Ueberschichtet

[1]) Pharm. Centr. 1884, 265; vgl. auch oben S. 319.

[2]) Pharm. Z. 30, 465; Chem. Ind. 1886, 92.

man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $^1/_{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3, der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaktion langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt.

Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto[1]). Mehrere Liter Acid. hydrochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von soviel Wasser, dass das spec. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marsh-schen Apparat[2]) geprüft. Nach Krauch[4]) ist die zuverlässigste Prüfung auf Arsen die Prüfung im Marsh'schen Apparat.

ζ) Die Gutzeit'sche Probe ist zwar ausserordentlich scharf, indem man mittels derselben noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaassregeln[3]). Es soll insbesondere die Wasserstoffentwickelung nur schwach sein. Die Salzsäure muss frei von schwefliger Säure sein, event. von dieser vorher befreit werden durch Brom; das Zink endlich muss absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Flückiger hat bei Gelegenheit seiner schon erwähnten umfangreichen vergleichenden Untersuchungen die Gutzeit'sche Probe als besonders zuverlässig und sehr scharf bezeichnet. Ihre Ausführung geschieht wie folgt:

In ein enghalsiges Kölbchen von 50 ccm Inhalt giebt man 1 g Zinc. metall. puriss. und 4 ccm der vorher auf ca. 7 Proc. verdünnten Salz-

---

[1]) Otto, „Ausmittelung der Gifte". Braunschweig, Vieweg, 1884, 146.

[2]) Näheres über die Vorsichtsmaassregeln bei der As-Prüfung im Marsh-chen Apparate theilen mit: Otto, l. c. S. 167; Buchner (Chem. Z. 1887, 417) und Krauch (Prüfung der Reagentien, 2. Aufl., S. 118).

[3]) Vergl. hierüber u. A. ausser den schon citirten Abhandlungen von Flückiger und Otto (S. 147) Pharm. Z. 1889, 275 und Krauch, „Prüfung der Reagentien", 2 Aufl., S. 16.

säure. In den ca. $1^1/_2$ cm weiten Hals des Fläschchens werden 2 Filtrirpapierscheibchen gesteckt, um durch die Wasserstoffentwickelung mitgerissenen Wasserdampf zurückzuhalten, und über die Mündung dreht man ein Stückchen Filtrirpapier, das zuvor mit einem Tropfen einer koncentrirten, d. h. vollständig gesättigten Silberlösung, welche mit Salpetersäure wenig angesäuert ist, betupft ist. Die Reaktion ist in einem wenig belichteten Raum vorzunehmen. Nach 1 bis 2stündigem Stehen darf sich auf der mit Silbernitrat betupften Stelle des Papiers kein gelber und auch kein schwarzer Fleck bilden, widrigenfalls Arsen zugegen wäre. Der bei Gegenwart von Arsen entstehende gelbe Fleck wird durch Wasseraufnahme schwarz. Es finden dabei folgende zwei chemische Vorgänge statt:

$$As H_3 + 6 NO_3 Ag = 3 NO_3 H + As Ag_3(NO_3 Ag)_3.$$

Durch Wasser wird dieses gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:

$$As Ag_3(NO_3 Ag)_3 + 3 H_2 O = 3 NO_3 H + As(OH)_3 + 6 Ag.$$

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure kann man entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reduciren, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit kohlensaurem Natrium neutralisiren, mit Natriummonokarbonat versetzen und mit Jod titriren, oder man kann das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff trocknen und wägen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei; bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines $As_2 S_3$ zu haben, weshalb M. Kretzschmar[1]) folgende Methode anwendet.

Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natrium, versetzt mit etwas Ammoniak, giebt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vortheilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letztere Form der Bestimmung kann Anlass zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Theil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Buchner's Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren

[1]) Chem. Z. 1891, 269.

an Arsenik werden von einem ungenannten Industriellen[1]) als durchaus unzutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken bezeichnet, und theilt letzterer aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsalzsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen*. 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanatlösung keine röthliche Färbung.

Venable[2]) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluss sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reducirt man mit einem Stückchen Zink, verdünnt mit einer grossen Menge geprüften destillirten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20proc. Mangansulfatlösung und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält, oder mit einer $^1/_{20}$ Chamäleonlösung (1,582 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,0028 g Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrirten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillirten Wassers nöthige Anzahl Zehntel-Kubikcentimeter Chamäleon. Spuren von Eisen bestimmt man kalorimetrisch wie S. 324 beschrieben.

e) Schweflige Säure. Krauch setzt zu einer durch Jodstärke schwach gebläuten Flüssigkeit einige Kubikcentimeter der vorher verdünnten Salzsäure, wobei keine Entfärbung eintreten darf.

Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weisse Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel) oder durch Zinnchlorür (gelber Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen. Wenn sie quantitativ bestimmt werden soll, so oxydirt man sie durch Chamäleon- oder Jodlösung. Noch sicherer bestimmt man nach der Oxydation durch diese Mittel (oder durch Wasserstoffsuperoxyd) die Gesammtschwefelsäure und zieht davon die nach b) gefundene ursprüngliche Schwefelsäure ab.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann nach Hilger (Jahresb. f. chem. Techn. 1875. 445) noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuss zu, giesst die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschliesst das

---

[1]) Chem. Z. 1891, 43.

[2]) Journ. of analytical chemistry 1, 312; Z. anal. Ch. 1889, 699.

Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

g) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt: es tritt keine blaue Färbung ein. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verrathen. Eine andere Probe ist folgende.

Man schüttelt die Säure in einer verschlossenen Flasche, nach Verdrängung der Luft aus dem darüber stehenden Raum durch Kohlensäure, mit einem Span völlig blanken Kupfers. Bei Gegenwart von Chlor wird Kupfer aufgenommen und kann durch Ferrocyankalium etc. nachgewiesen werden. Für gewöhnlich genügt schon Erwärmen der Salzsäure und Einhalten eines Streifens von Jodkalium-Stärkepapier in die Dämpfe; eine sofortige Bläuung zeigt freies Chlor an.

h) Selen giebt bei der Probe von Reinsch auf Kupferblech dieselbe Farbe wie Arsen; erhitzt man jedoch das Blech in einer trockenen Probirröhre, so bekommt man in Gegenwart von Selen ein Sublimat, das sich in Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst (Drinkwater, Jahresb. f. chem. Techn. 1884, 348).

Nach Reidemeister (citirt bei Lunge, II, 86) findet man rothbraune Absätze von Selen aus der Ofensäure, aber nie aus der Pfannensäure.

i) Bestimmung des Chlorwasserstoffs. 10 ccm der Säure, deren specifisches Gewicht bekannt sein muss, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt und davon wieder 10 ccm abgemessen; oder aber statt dessen etwa 1 g in der Kugelhahnpipette, Fig. 107 S. 334 abgewogen, in Wasser einlaufen gelassen und vollständig zum Titriren verwendet. Man versetzt die Probe mit chlorfreier Soda, bis die Reaktion neutral oder schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem specifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 357 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsauren Kali und titrirt mit Zehntel-Normal-

Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung. Von der verbrauchten Lösung zieht man für den zur Erzielung der Färbung erforderlichen Ueberschuss 0,2 ccm ab. Der Rest, multiplicirt mit 73 und dividirt durch das specifische Gewicht der Salzsäure, giebt deren Procentgehalt an HCl.

Oder aber man titrirt nach der Volhard'schen Methode, S. 115.

Bei Anwesenheit von Metallchloriden, welche jedoch nur ausnahmsweise in merklicher Menge vorkommen, würde Obiges unrichtige Resultate geben. Man bestimmt dann die Gesammtsäure, wie S. 321 für Schwefelsäure beschrieben, bestimmt die Schwefelsäure nach S. 358 und zieht sie von der Gesammtsäure ab. Man kann dieses Verfahren natürlich von vornherein auch bei Abwesenheit metallischer Chloride einschlagen.

Fabrikation der Soda.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge**, Zürich.

I. Sodafabrikation nach Leblanc.

A. Rohstoffe.

1. ***Sulfat.*** Die analytische Prüfung desselben ist bereits S. 351 ff. beschrieben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äusserem Aussehen und Verhalten. Lunge[1]) stellt für das zur Sodaschmelze bestimmte Sulfat folgende Regeln auf. Das Sulfat muss so porös und feinpulverig oder doch „schwammig" als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige gelblich oder rein weisse Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weisse Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat giebt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proc. stark ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, dass das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges" Sulfat macht nie gute Soda. Es soll also ein gutes Sulfat immer etwas sauer reagiren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proc. Säure (als SO_3 berechnet) halten; dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1 Proc. Chlornatrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinirofen kommt, giebt nicht so gute Soda wie solches, welches einige Zeit lang gelegen hat. Schon äusserlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 412.

mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmässigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem grossen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmässig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschliessung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

2. ***Das Calciumkarbonat*** wird in Form von Kalkstein, Kreide oder trockenem Calciumkarbonat-Schlamm, welcher vom Chance-Process (siehe unter „Sodarückstand") oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet.

Schädliche Bestandtheile des Kalksteines für den Sodaschmelzprocess sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Thon, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandtheile gehen in Wasser unlösliche Doppelsilikate mit der Soda ein und führen deshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die analytische Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf Feuchtigkeit, Unlösliches (in Salzsäure), Kalk und nöthigenfalls Magnesia und wird ganz, wie im nächsten Abschnitte (Chlorkalkfabrikation) beschrieben, angestellt.

3. ***Reduktionskohle.*** Meist verwendet man Steinkohle, seltener Braunkohle, Holzkohle, Koks u. dgl. Bei der Probenziehung sind die S. 10 u. 222 ff. gegebenen Regeln streng zu beobachten. Man macht folgende Bestimmungen.

a) Feuchtigkeit. Damit nicht schon während der Zerkleinerung Wasser entweicht, wird das Muster so schnell wie möglich und nur auf Bohnengrösse zerkleinert und dann 100—200 g zwei Stunden lang auf nicht über 105° erhitzt, bei ganz mässigem Luftwechsel, weil sonst zu viel flüchtige „bituminöse" Bestandtheile entweichen, andererseits aber auch durch Oxydation Gewichtszunahme eintreten kann. Man benutzt zweckmässig ein Luftbad, dessen obere Oeffnung (Schornstein) nur wenig geöffnet ist.

b) Koksrückstand, d. i. die nicht vergasbaren Bestandtheile (nach Richters). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), lässt erkalten und wägt. Der Platintiegel muss auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt sein. (Bei kleinerer Flamme, dickerem Drahtdreieck etc. fällt die Koksausbeute zu hoch aus.) Um

vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man sie auf aschenfreie Kohle oder Koks beziehen. Gute Flammofenkohle soll 60—70% Koksausbeute ergeben.

c) Asche. Bei Braunkohle und Torf sehr einfach: Koks erfordert sehr hohe Temperatur; am schwersten ist die Veraschung bei backender Steinkohle, welche man sehr fein pulvern und ganz langsam erwärmen muss, damit die flüchtigen Bestandtheile entweichen, ohne dass das Pulver zu Koks zusammenbäckt.

Wenn nur hin und wieder eine Aschenbestimmung zu machen ist, so erhitzt man 1—3 g der feinst gepulverten Kohle in einem Platintiegel, welcher in ein Loch einer etwas schief gestellten Platte von Asbestpappe passt (Fig. 109). Hierdurch wird die zur Oxydation dienende Luft von den Flammengasen getrennt gehalten und die Verbrennung beschleunigt. In 2 Stunden ist die Veraschung beendigt, welche sonst selbst nach 8—10 Stunden oft unvollständig bleibt. Anwendung eines Gebläses ist nicht anzurathen, weil sonst leicht etwas verloren geht.

Fig. 109.

Wenn öftere Proben zu machen sind, ist es vorzuziehen, die Einäscherung entweder in einer Platin- oder selbst Porzellanschale mittels einer Muffel, oder noch schneller in einem Platinschiffchen vorzunehmen, das in einer Porzellanröhre im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Im letzteren Falle wendet man die Kohle oder Koks in Stückchen an, da bei feinem Pulver die untersten Theile desselben mit dem Sauerstoff zu wenig in Berührung kommen.

Bei neuen Kohlensorten ist nicht nur der Gesammtgehalt an Asche festzustellen, sondern in derselben auch Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silikatanalyse zu bestimmen.

d) Schwefel (nach Eschka). 0,5—1 g der feingepulverten Kohle werden mit der $1^1/_2$ fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Th. gut gebrannter Magnesia und 1 Th. wasserfreier Soda im Platintiegel mittels eines Glasstabes gemengt und der unbedeckte Tiegel in schiefer Lage so erhitzt, dass nur die untere Hälfte ins Glühen kommt (am besten in der ausgeschnittenen Asbestpappe, wie oben). Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern, wobei die graue Farbe des Gemenges in gelblich, röthlich oder bräunlich übergeht. Man übergiesst die Masse mit heissem Wasser, setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, dekantirt durch ein Filter und wäscht mit heissem Wasser aus. Der wässrige Auszug wird mit

Salzsäure angesäuert, gekocht, bis alles Brom entfernt und die Flüssigkeit farblos geworden ist, und mit Chlorbaryum nach S. 246 gefällt. — Wenn die Magnesia oder Soda nicht schwefelsäurefrei sind, muss man den Schwefelsäuregehalt der Mischung bestimmen und in Rechnung ziehen. Wenn das Leuchtgas stark schwefelhaltig ist, wendet man besser eine Weingeistlampe an; meist genügt jedoch die Abhaltung der Verbrennungsprodukte durch die Asbestpappe, S. 367.

Hundeshagen's Methode unterscheidet sich von Eschka's nur dadurch, dass er das Natriumkarbonat durch Kaliumkarbonat ersetzt. Die anderen bekannten Methoden sind entweder zu umständlich oder zu wenig zuverlässig (Vergleichung und Prüfung derselben von Heath, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 630).

e) Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen in titrirter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt; besser nach der S. 227 beschriebenen Methode von Kjeldahl. Im vorliegenden Falle ist diese Bestimmung viel wichtiger als für Feuerungskohle.

B. Betriebskontrole.

1. Die Rohsodaschmelze.

Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüsst, deshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem blossen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze giebt nach Lunge[1]) ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brod eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimsteinähnlicher Struktur; es soll so homogon als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weisse Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Ueberschuss davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Schmelzen sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder

[1]) Handbuch d. Sodaindustrie II, 474.

nicht ordentlich durchgearbeitet. Rothe (verbrannte) Schmelzen enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rothe Farbe herrührt.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk[1]), Gesammtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron untersucht. Ausserdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Aetznatron und Chlornatrium. Das als Na_2CO_3, Na_2S und NaOH vorhandene Natron wird auf Na_2SO_4 umgerechnet und zu dem als solchem vorhandenen Na_2SO_4 hinzuaddirt, wodurch man das „Gesammtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4" erhält und dem gefundenen Gesammtkalk gegenüberstellen kann, und dadurch man eine Kontrole darüber erhält, dass die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandtheile verfährt man wie folgt[2]). 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in einen Halbliterkolben gebracht und mit lauwarmem, destillirtem Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zertheilender Kuchen.

Fig. 110.

1. ***Freier Kalk.*** Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesammtkalk. Für beide Bestimmungen bedient man sich am besten nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäss sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 110)[3]).

Man spritzt den aussen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen

[1]) Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Löschens auseinandertreibt, der Auslaugungsprocess sehr unvollständig vor sich geht.

[2]) Lunge's Taschenbuch 1892, 169; Z. angew. Ch. 1890, 570; Sodaindustrie II, 478.

[3]) C. Desaga in Heidelberg liefert auch Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflussspitze, aber gewöhnlicher langer und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

Ueberschuss von Chlorbaryumlösung und einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt nun mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure, bis die Röthung eben verschwunden ist (vgl. S. 74). Jedes ccm der Säure = 0,0056 g Ca O. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. ***Gesammtkalk.*** Diese Bestimmung beruht darauf, dass man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $^1/_5$ N.-kohlensaurem Natron in kohlensauren Kalk überführt und den Ueberschuss des kohlensauren Natrons mit $^1/_5$ N.-Salzsäure zurücktitrirt. Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von No. 1 in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit einigen Kubikcentimetern koncentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Nach Abkühlung setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisirt ganz genau mit Natriumkarbonatlösung, bis die röthliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $^1/_5$ N.-Sodalösung 30 bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumkarbonat gefällt, allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, dass sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumkarbonat, indem man alles in einen 200 ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltrirt und mit $^1/_5$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitrirt.

Die verbrauchte Menge sei $= n$. Der Gesammtkalk ist dann $(30 - 2\,n)$ 0,0056 Ca O oder als $CaCO_3$ berechnet: $(30 - 2\,n)$ 0,0100 $CaCO_3$.

Diese beiden, wohlverstanden immer mit der trüben, gut aufgeschüttelten Flüssigkeit vorgenommenen Proben geben keine genauen Resultate und können nur zur Orientirung dienen, um so mehr, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen, weshalb dieselben stets durch die Besichtigung der Blöcke selbst ergänzt werden müssen (S. 368).

Nach Entnahme der für obige Proben bestimmten Flüssigkeitsmengen lässt man den Halbliterkolben gut verschlossen stehen, bis die Lauge vollständig klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für die folgenden Bestimmungen.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titrirt (S. 68). Hierdurch erfährt man den ***alkalimetrischen Gesammtgehalt*** an Na_2CO_3, Na OH und Na_2S. Wenn man die in No. 2 und 3 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des kohlensauren Natrons, nämlich 0,053 g für jeden

Kubikcentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. ***Aetznatron*** wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt (hierzu werden 10 ccm einer 10procentigen Lösung von $BaCl_2$, 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der obenstehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtriren heraus (das Filtrirpapier absorbirt eine merkliche Menge von Barytsalz), lässt abkühlen und titrirt mit Methylorange und Normalsalzsäure. Noch einfacher und sogar genauer (S. 74) kann man gleich die Flüssigkeit (10 ccm) mit Niederschlag titriren, wenn man als Indikator Lackmus oder am besten Phenolphtaleïn anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Aetzalkali gesättigt ist. Jedes Kubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Aetznatron bestimmt.

Das Verhalten verschiedener anderer Indikatoren gegenüber NaOH und Na_2CO_3 ist mehrfach, z. B. von Kippenberger (Ztschr. ang. Ch. 1894, 495) untersucht worden.

3. ***Schwefelnatrium.*** Man verdünnt 10 ccm der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indikator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Kubikcentimeter derselben 0,0039 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jedes Kubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten ccm, durch 10 dividirt, sofort auf die in No. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Ein genaueres Verfahren (von Lestelle), das bei der Analyse der Handelssoda beschrieben werden wird, ist hier unnöthig. Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung des Sulfidschwefels giebt Marchlewski (Z. anal. Ch. **32**, 403).

Die anderen Schwefelverbindungen (ausser Sulfat) braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen; ihre Trennung wird bei „Sodamutterlaugen" beschrieben werden.

4. ***Chlornatrium.*** Man neutralisirt 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63 g NO_3H im Liter) gerade so viel Kubikcentimeter zusetzt, als in No. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und

titrirt mit Silberlösung. Man kann auch mit Salpetersäure von beliebiger Stärke im Ueberschuss versetzen und nach dem Wegkochen des H_2S mit Natriumkarbonat oder Bikarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion abstumpfen. Oder aber man titrirt nach Volhard mit Rhodanammonium als Indikator (S. 115), wo dann die Salpetersäure im Ueberschuss angewendet werden kann. Jedes Kubikcentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g NaCl an; von einer im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g NaCl an.

5. ***Schwefelsaures Natron.*** Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heisser Chlorbaryumlösung. Bei der geringen Menge des $BaSO_4$-Niederschlages kann man ihn gleich auf dem Filter mit heissem Wasser auswaschen, das Filter feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtstheil $BaSO_4$ entspricht 0,6094 Na_2SO_4.

Bei dieser Ausführung des gewichtsanalytischen Verfahrens, unter Benutzung der S. 24 für das Abwägen und Tariren beschriebenen Vortheile, wird man wohl ebenso schnell wie mit den S. 248 ff. erwähnten maassanalytischen Methoden und jedenfalls erheblich genauer arbeiten können.

6. Ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen wird durch Zusammengiessen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure ***karbonisirt,*** filtrirt, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

2. Rohsodalauge.

Diese Lauge soll nicht braun oder grün, sondern möglichst hellgelb gefärbt sein. Ihre Stärke soll 30—32° B. betragen (warm gemessen). Da sie beim Erkalten reichliche Krystalle ausscheidet, so muss sie noch im warmen Zustande untersucht bezw. bis dahin an einem etwa 40° warmen Orte aufbewahrt werden. Man entnimmt am besten ohne Verdünnung der Lauge kleine Proben (2—5 ccm) mit genauen Pipetten, was die Arbeit sehr beschleunigt. Damit werden folgende Bestimmungen gemacht.

Zunächst bestimmt man das specifische Gewicht mittels des Aräometers und zwar nothwendigerweise im warmen Zustande (s. o.). Man kann, wenn man gleichzeitig die Temperatur beobachtet, hieraus, wie Lunge[1]) gezeigt hat, mit grosser Annäherung den Gehalt der Rohlauge an Trockensubstanz ermitteln, da dieser fast genau mit dem

[1]) Chem. Ind. 1881, 376.

Gehalte gleich schwerer Laugen von reinem Natriumkarbonat übereinstimmt, wie er aus den später folgenden Tabellen von Lunge hervorgeht.

Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge umfasst folgende Bestimmungen:

a) Kohlensaures Natron. Man titrirt 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die sub b) und $^1/_{10}$ der sub c) gefundenen Zahl ab.

b) Aetznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im Uebrigen genau nach S. 371.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 371 bestimmt. Der durch andere niedere Schwefelungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 372 behandelt.

e) Gesammt-Schwefel. 5 ccm Lauge werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydirt; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt mit Chlorbaryum.

f) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 371 angegebene Weise neutralisirt und titrirt.

g) Ferrocyannatrium. Zur Bestimmung kann man die de Haën'sche Chamäleon-Methode anwenden (Bildung von Berliner Blau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titriren des rückgebildeten Ferrocyannatriums im Filtrate), besser jedoch die viel schneller fördernde Hurter'sche Kupfervitriol-Methode in der weiter unten angegebenen Modifikation. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung[1]) litt an dem Uebelstande, dass die im Ueberschuss zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors nothwendig machte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferridcyannatriums eintrat. Lunge und Schäppi[2]) vermeiden dies dadurch, dass sie gerade nur die zur Oxydation nöthige Menge Chlorkalklösung hinzusetzen.

In dieser Modifikation wird die Methode wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weissen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berliner Blau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydirt und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan um-

[1]) Chem. N. **39**, 25; Lunge's Sodaindustrie II, 430.

[2]) Chem. Ind. **4**, 370.

gesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Ueberschuss schadet nichts; wenn man aber zu viel Ueberschuss davon angewendet hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydirten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g krystallisirtes Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3 Fe_3 Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probirt man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des $Fe SO_4$ auf noch vorhandenes $Na_3 Fe Cy_6$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich röthlich wird. Alsdann ist kein $Na_3 Fe Cy_6$ mehr vorhanden und das $Fe SO_4$ auf dem Teller reducirt daher jetzt das gelbe Ferridcyankupfer zu rothem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Röthung muss als Endreaktion betrachtet werden, obwohl sie nach Kurzem wieder verschwindet. Jedes Kubikcentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g $Na_4 Fe Cy_6$ anzeigen; dies ist jedoch nach neueren Versuchen (Chem. Ind. 1882, 79) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muss jedes Kubikcentimeter derselben = 0,0123 g $Na_4 Fe Cy_6$ setzen oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche feststellen.

Zulkowsky (Dingl. Journ. 249, 168) bestimmt das Ferrocyanür dadurch, dass er die Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten, kochenden Zinksulfatlösung so lange zusetzt, bis ein auf Filtrirpapier aufgesetzter Tropfen an dem sich darüber ausbreitenden Rande mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag giebt. Der Niederschlag hat die Formel $K_4 Fe Cy_6$, $3 Zn_2 Fe Cy_6$, $12 H_2 O$.

Zaloziecki (Zsch. angew. Ch. 1890, 210 u. 301) setzt zu der zu prüfenden Lösung Zinkkarbonat, behandelt in der Hitze mit Kohlensäure und titrirt einen Theil des Filtrats mit Methylorange und Normalsäure. Das Resultat entspricht dem aus dem Ferrocyanür gebildeten Alkalikarbonat:

$$3 Na_4 Fe Cy_6 + 2 Zn CO_3 = 2 Zn_2 Fe Cy_6 + Na_4 Fe Cy_6 + 4 Na_2 CO_3.$$

Wenn die Lauge (wie im vorliegenden Falle) schon vor Zusatz des Zinkkarbonats alkalisch reagirt, so zieht man die entsprechende Säuremenge von der wie oben gefundenen ab.

Hawliczek (J. Soc. Chem. Ind. 1889, 353) bestimmt sämmtliche Cyanverbindungen zusammen durch Erhitzen der Rohsoda im Wasser-

dampfstrom zur Rothgluth in einem Schmiedeeisenrohr, wobei das Cyan angeblich quantitativ in NH_3 übergehen soll, das man in Normalsäure auffängt.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyannatriums hinzu, filtrirt, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodangehalt kolorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

h) Gesammtgehalt an Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. 1880, 242). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heissem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berliner Blau?). Man glüht und wägt den aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehenden Niederschlag.

i) Eine grössere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 karbonisirt, filtrirt, zur Trockniss verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl untersucht.

Ein Beispiel der damit anzustellenden Berechnung und der für die Praxis daraus folgenden Schlüsse in Lunge's Sodaindustrie II, 540.

3. Karbonisirte Laugen

werden wie die Rohlaugen untersucht; ausserdem bestimmt man darin schon gebildetes Bikarbonat. Am genauesten und zugleich am schnellsten wird Kohlensäure sowohl in den grössten wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Marchlewski (Zeitsch. f. angew. Chem. 1891, 229) bestimmt, welche S. 142 ff. ausführlich beschrieben ist. Wo man den dafür erforderlichen Apparat nicht besitzt, kann man folgende Methoden anwenden.

Eine einfache Methode ist von Lunge beschrieben worden (Chem. Ind. 1881, 369). Man versetzt in einem 100 ccm-Kolben 20 ccm der Lauge oder nach Umständen mehr mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halbnormal-Ammoniak (= 8,5 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbaryum, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, lässt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, giesst durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus und titrirt mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: 11 (10—x) giebt dann die Menge der als Bikarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Noch

einfacher titrirt man die mit Chlorbaryum versetzte Lösung ohne Filtration mit Phenolphtaleïn und $^1/_2$ N.-Salzsäure nach S. 74, wo dann die obige Formel in 22 (10—x) übergeht. Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was ohnehin nicht auf die Länge zu erreichen ist, so muss man in obiger Formel statt der Zahl 11 eine entsprechende andere, die mg CO_2 pro Kubikcentimeter des Ammoniaks bezeichnende, und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Kubikcentimetern des Ammoniaks einsetzen. Um die Bikarbonat-Kohlensäure mit der Gesammtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Kubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monokarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesammtkohlensäure.

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in einer beide enthaltenden Lösung oder Gemisch zu finden, wenn wir die Gesammtalkalinität, berechnet als Na_2O, bezeichnet mit a, und die Gesammtkohlensäure = b kennen. Dann ist vorhanden:

Na_2O im Zustande von Na_2CO_3 : 2a—1,409b,

Na_2O - - - $NaHCO_3$: a weniger dem Obigen.

Statt des $^1/_2$ N.-Ammoniaks, dessen Titer sich doch allmählich durch Abdunsten von NH_3 ändert, kann man auch (wie Mebus schon 1874 vorgeschlagen hat; Dingler's J. **213**, 64) $^1/_2$ N.-Natronlauge anwenden, muss aber, was früher übersehen wurde, wegen deren fast unvermeidlichen Kohlensäuregehaltes eine Mitprüfung derselben in folgender Weise anstellen. Man verdünnt 25 ccm der Natronlauge mit 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser, setzt einen Ueberschuss von Chlorbaryumlösung und etwas Phenolphtaleïn zu und setzt langsam unter gutem Umschütteln $^1/_2$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der Röthung hinzu. Man wird natürlich nicht 20 ccm der Säure, sondern etwas weniger brauchen, z. B. 24,5 ccm, und wird dementsprechend rechnen, also z. B. bei Anwendung von 10 ccm der Natronlauge nicht 10,00, sondern 9,75 ccm in Rechnung bringen, so dass die Formel dann: 22 (9,75 — x) lautet.

Weitere Methoden der Bikarbonatbestimmung s. bei „Bikarbonat".

Ebenso wie die karbonisirten Laugen werden die Mutterlaugen von der Krystallsodafabrikation geprüft.

4. Sodamutterlaugen.

In diesen, namentlich wenn sie von unkarbonisirten Laugen stammen, kommen neben Schwefelnatrium auch erhebliche Mengen von Sulfit und Thiosulfat vor. Dies ist von Einfluss namentlich bei der

Fabrikation von kaustischer Soda aus den Mutterlaugen. Für die schnelle Bestimmung von Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat neben einander eignet sich folgendes, in den früheren Mittheilungen Lunge's über analytische Methoden der Sodafabrikation angegebenes, von Grossmann (Zschr. anal. Ch. 1889, 79) in bequeme Formeln gebrachtes Verfahren.

a) In einer Probe der Lauge wird das schon fertig gebildete Sulfat bestimmt. Um während der Arbeit die Oxydation der niedrigeren Schwefelungsstufen zu vermeiden, verdrängt man die Luft im Fällungskolben durch Kohlensäure, erhitzt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

b) Eine andere Probe wird mit Essigsäure angesäuert, mit luftfreiem Wasser verdünnt und mit Jod und Stärke auf blau titrirt. Dies zeigt $Na_2S + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ an.

c) Eine dritte Probe wird durch Kadmiumkarbonat von Sulfid befreit, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titrirt. Der Unterschied c—b giebt die Menge des Na_2S an. Die in c gebrauchte Menge, ausgedrückt in Gramm von Jod, heisse = A und entspricht $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. b — c zeigt also das Sulfid.

d) Eine vierte Probe wird durch Bromwasser oder Chlorkalklösung oxydirt (S. 373) und das Gesammtsulfat bestimmt; dann wird die dem Sulfat (a) und Sulfid (c—b) entsprechende Menge abgezogen; der Rest, in Gramm Na_2SO_4 ausgedrückt, heisse B; er entspricht wieder dem $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. Dann ist vorhanden: (0,741784 B — 0,414698 A) Gramm von $Na_2S_2O_3$ und (0,661417 A — 0,295775) Gramm von Na_2SO_3.

Kalmann und Spüller (Dingler's Journ. **264**, 456) beschreiben folgendes Verfahren, wobei der Umstand benutzt wird, dass $BaSO_3$ so gut wie unlöslich, aber BaS_2O_3 in viel Wasser löslich ist.

a) In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesammtalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indikator. Der verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumkarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfites [1]).

b) In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titrirt. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumthiosulfat.

c) Aus einem doppelt so grossen als in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid,

[1]) Weil gegen Methylorange Na_2SO_3 alkalisch, $NaHSO_3$ neutral reagirt siehe S. 71).

bringt auf ein bestimmtes Maass, filtrirt die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit und Natriumthiosulfat.

d) Ein 3—4fach so grosses Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuss, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages

α) $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ ab und titrirt mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge ist gleich dem Natronhydrat + dem Natriumsulfid.

β) Säuert man ein neues Drittel bezw. Viertel des Filtrates mit Essigsäure an und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Gehalt an Natriumsulfid + Natriumthiosulfat.

Die Rechnung ist alsdann folgende:

$b - d\beta = A$	ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung,	entsprechend dem	Na_2SO_3.
$b - c = B$	-	-	-	Na S.
$d\beta - (b - c) = C$	-	-	-	$Na_2S_2O_3$.
$d\alpha - {}^1/_{10} B = D$	- Normalsäure,	-	-	Na OH.
$1 - (d\alpha + {}^1/_{20} A) = E$	-	-	-	Na_2CO_3.

Von anderen Methoden zur Trennung der Schwefelungsstufen seien folgende erwähnt.

Dobriner und Schranz (Zsch. ang. Ch. 1896, 455) machen die (selbstverständliche) Bemerkung, dass nur Na_2S neben Na SH, oder Na_2S neben Na OH, aber nicht alle drei Körper neben einander bestehen können, worauf bei der Aufstellung der Analysenresultate Rücksicht zu nehmen ist.

Die Bestimmung des Sulfidschwefels, in erster Linie durch Austreibung des H_2S mit Säuren und Absorption in verschiedenen Reagentien, behandelt in erschöpfender Weise Marchlewski (Zsch. anal. Ch. **32**, 403). Denselben Gegenstand behandeln verschiedene Arbeiten von Jannasch (Z. anorg. Ch. **12**, 124, 134, 358).

Autenrieth und Windaus (Zsch. anal. Ch. **37**, 291) trennen Sulfit und Thiosulfat durch Zusatz von Strontiumnitrat, wodurch das Sulfat ausgefällt wird, während das Thiosulfat in Lösung bleibt. Nach Versuchen von Bruhns in des Verf. Laboratorium giebt die Methode brauchbare, wenn auch nicht ganz genaue Resultate, und sie dürfte deshalb, da sie doch eine direkte Trennung ermöglicht, empfohlen werden.

Feld (Chem. Ind. 1898, 372) beschreibt folgende (insbesondere für Erdalkalilaugen geeignete) Verfahren zur Trennung aller verschiedenen Schwefelungsstufen. Der freie Schwefel (der in Laugen durch Thiosulfat oder Polysulfid gelöst sein kann) wird durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus diesem durch Destillation isolirt. Darauf wird aus

der Lauge der Schwefelwasserstoff durch Destillation mit Chlormagnesium und Kohlensäure (wobei die Reaktion ganz vollständig eintritt) ausgetrieben und in $^1/_{10}$ N.-Jodlösung aufgefangen. Man wendet dafür drei Vorlagen an, von denen zwei mit Jodlösung, die dritte zur Zurückhaltung des verflüchtigten Jods mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickt sind. Der H_2S kann natürlich aus Monosulfid, Polysulfid oder Hydrosulfid herrühren. Der Polysulfidschwefel scheidet sich bei der Destillation mit Chlormagnesium aus und wird durch Extraktion des Destillationsrückstandes mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. (Uebrigens kann bei Gegenwart von Sulfit ein Theil des Polysulfidschwefels mit dem Sulfit zu Thiosulfat zusammentreten.) Der Rückstand wird mit überschüssigem Jod oxydirt, wodurch der als Schwefeleisen vorhandene Schwefel in Freiheit gesetzt und wiederum durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bestimmt wird ($2\,FeS + 3\,H_2O + 6\,J = Fe_2O_3 + 2\,S + 6\,HJ$). In dem Rest von dieser Operation oder aber in einer frischen mit Jod oxydirten Probe, in der nun alles Thiosulfat als Tetrathionat enthalten sein muss, bestimmt man das Thiosulfat durch Destillation mit Aluminium und Salzsäure und Auffangen des quantitativ daraus gebildeten Schwefelwasserstoffs in Jodlösung wie oben. Natürlich werden hierbei anderweitig vorhandene Polythionsäuren mit bestimmt. Schweflige Säure wird durch Behandlung mit überschüssigem Quecksilberchlorid bestimmt, welches alle anderen Schwefelverbindungen zerlegt, aber das Sulfid unverändert lässt, das nun durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen der SO_2 in Jodlösung nachgewiesen wird.

Browning und Howe (Chem. News 1898, 78, 213) lösen 0,1 g der zu analysirenden Substanz in 10 ccm Wasser (oder mehr), setzen Kali, Natron oder Ammoniak bis zu schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion zu, dann Zinkacetat im Ueberschuss und filtriren. Der Niederschlag wird nach dem Ansäuern auf Sulfid untersucht. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach übersättigt, Chlorbaryum zugesetzt und durch ein doppeltes Filter filtrirt. Zum Filtrate setzt man Jodlösung bis zu deutlich gelber Färbung und nimmt diese mit Zinnchlorür und ein wenig Salzsäure fort. Wenn hierbei ein Niederschlag entsteht, so besteht dieser aus Sulfit. Das Filtrat wird in schwachem Ueberschuss mit Bromwasser versetzt, dessen Ueberschuss ebenfalls mit Zinnchlorür weggenommen wird. Der jetzt entstehende Niederschlag zeigt das ursprünglich vorhandene Thiosulfat an.

Jedenfalls wird daneben in den Mutterlaugen auch der gesammte oxydirbare Schwefel und der Gesammtschwefel bestimmt, wie S. 377 angegeben.

5. Auslaugerückstand.

Unter allen Umständen muss dieser darauf untersucht werden, ob die Laugereiarbeit richtig geführt worden ist. Schon die äussere Besichtigung kann hierüber einigen Aufschluss geben.

Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äusserlich so gut als solcher zu erkennen, dass die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat giebt. Er stellt eine gleichmässige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengrösse in ihm vor, die meisten Körner sind darunter. Auch die grösseren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnussgrösse und darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt, und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda.

Jedenfalls muss aber auch eine chemische Untersuchung des Rückstandes stattfinden. Wenn er nicht zur Schwefelwiedergewinnung benutzt werden soll, so wird man sich meist mit der Bestimmung des nutzbaren Natrons (a) begnügen, wozu von Zeit zu Zeit diejenige des Gesammtnatrons (b) kommen sollte. Für die Zwecke der Schwefelregeneration müssen dann die weiteren Bestimmungen hinzukommen, und zwar c und d (oxydirbarer und Gesammtschwefel) in allen Fällen, während je nach dem angewendeten Systeme die Betriebsanalysen ganz verschiedene sein müssen.

1. Der unoxydirte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Man zieht täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt sie sofort in eine grosse, mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand" bezog), so würde die Zusammensetzung in Folge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysirt also jetzt den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wassergehalt von 40 Proc. an (bestimmt event. das Wasser durch direkten Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz.

Man bestimmt in dem Sodarückstande nutzbares Natron, Gesammtnatron, Gesammtschwefel und oxydirbaren Schwefel.

a) Nutzbares Natron. Lunge[1]) hat die bei dieser Bestimmung

[1]) Chem. Ind. 1881, 372.

früher vielfach begangenen Irrthümer als solche nachgewiesen. Eine direkte Titrirung des wässerigen Auszuges vom Sodarückstand würde selbstverständlich zu ganz falschen (viel zu hohen) Resultaten führen. Aber auch die in die erste Auflage des „Taschenbuches für Sodaindustrie" (1883, S. 134) aufgenommene Methode, bei welcher der Wasserauszug mit Ammoniumkarbonat eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Wasser aufgenommen und die Lösung titrirt wurde, ist, wie Hurter zuerst Lunge[1]) mittheilte, unzuverlässig. Beim Eindampfen oxydirt sich nämlich etwas Schwefelnatrium zu Thiosulfat, welches später beim Titriren nicht mehr gefunden wird. Nach der von Hurter gleichzeitig empfohlenen, in den Lancashirer Fabriken üblichen Methode: Behandlung des wässerigen Auszuges mit Kohlensäure, Kochen zur Zersetzung von Calciumbikarbonat, Filtriren und Titriren des Filtrates mit $^1/_5$ N.-Säure, erhält man nach durch Lunge veranlassten Versuchen von Zaloziecki gut übereinstimmende (wenn auch nicht dem absoluten Gehalt an löslichem Natron entsprechende) Zahlen. Lunge (l. c.) schreibt einstündiges Einleiten von Kohlensäure oder statt dessen viertelstündiges Kochen mit Zinkkarbonat vor.

Watson[2]) empfiehlt folgende Modifikation dieser Methode. 20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten (was nach Watson vollkommen genügen soll) Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bikarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, dass sämmtlicher Kalk in Karbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumkarbonat abfiltrirt und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titrirt. Das Filtrat enthält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerthen Einfluss ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025 Proc. löslicher Soda im Sodarückstande.

b) Gesammtnatron (einschliesslich der unlöslichen Natronsalze, nach Lunge). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Hier setzt man zur Neutralisirung eines

[1]) Z. angew. Chemie 1890, 571.

[2]) Soc. Chem. Ind. 1890, 1107; Z. ang. Ch. 1891, 180.

etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgiessen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, lässt absitzen, pipettirt 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Kubikcentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volumen) 1 Proc. Na_2O im Sodarückstande.

c) Gesammtschwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum.

d) Oxydirbarer Schwefel. Man muss dafür zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen. 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Chlorbaryum.

Zieht man von dem sub c) gefundenen Gesammtschwefel den sub d) erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydirbaren Schwefel.

2. Das Mond'sche Schwefelregenerationsverfahren.

Da dieses (in Lunge's Sodaindustrie II, 721 ff.) beschriebene Verfahren hier und dort noch angewendet wird, so seien die Betriebskontrolmethoden dafür hier angegeben, wie sie von Mond ausgearbeitet und von Lunge modificirt worden sind[1]).

a) Schwefellaugen (vom oxydirten Rückstande).

Man entnimmt die Proben mit einer 3,2 ccm fassenden Pipette und macht damit folgende Versuche:

1. 3,2 ccm Lauge werden auf 100 ccm verdünnt, Stärke zugesetzt und mit Zehntel-Sodalösung titrirt, von der man x ccm verbraucht.

2. Die in No. 1 erhaltene Lösung wird mit einem Tropfen Natriumthiosulfat entfärbt, Lackmus oder Methylorange zugesetzt und mit Zehntelnormal-Natronlauge austitrirt, von der man y ccm verbraucht.

3. 6,4 ccm der Schwefellauge werden mit essigsaurem Natron und Zinkvitriol versetzt, bis alles Sulfid als Zn S niedergefallen ist. Hierauf

[1]) Vgl. auch Jurisch, Chem. Ind. **8**, 159, der diese Methoden ausführlich behandelt.

verdünnt man auf 200 ccm, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt 100 ccm des Filtrates mit Stärke und Zehntel-Jodlösung, von der man z ccm verbraucht.

Es zeigt dann 2 z den als Thiosulfat (unterschwefligsaures Salz) in der Lauge vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter an (denn $2\,Ca\,S_2\,O_3 + 2\,J = Ca\,S_4\,O_6 + Ca\,J_2$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0064 g S); y giebt den als Sulfhydrat vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter (denn $Ca\,H_2\,S_2 + 4\,J = Ca\,J_2 + S_2 + 2\,HJ$ und $2\,HJ + 2\,Na\,OH = 2\,H_2O + 2\,Na\,J$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0016 g S, aber 1 ccm Natronlauge = 0,0032 g S); $x - 2y - z$ giebt den als Sulfide vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter, wenn man, was für praktische Zwecke genügt, annimmt, dass deren Formel = $Ca\,S_2$ ist (denn $Ca\,S_2 + 2\,J = Ca\,J_2 + 2\,S$; also 1 ccm Sodalösung = 0,0032 g S. Die Zahl x schliesst aber noch das Sulfhydrat im Betrage 2 y, weil dieses doppelt so viel Jod als Natron braucht, und das Thiosulfat im Betrage von z mit ein).

Den Gesammtschwefel der Lauge (abgesehen von Schwefelsäure) bekommt man durch Addition aller drei Beträge, also
$2z + y + x - 2y - z = x + z - y$, ebenfalls in Grammen pro Liter.

Nach der Gleichung: $2\,H_2\,S + SO_2 = 2\,H_2\,O + 3\,S$ müssten, um keinen Ueberschuss nach der einen oder der anderen Seite zu haben, gerade 2 Mol. $Ca\,S_2$ oder 1 Mol. $Ca\,H_2\,S_2$ auf 1 Mol. $Ca\,S_2\,O_3$ kommen. Nun verbrauchen aber 2 Mol. $Ca\,S_2$, ebenso wie 1 Mol. $Ca\,H_2\,S_2$, 4 At. J, während 1 Mol. $Ca\,S_2\,O_3$ nur 1 At. J verbraucht, wie obige Gleichungen zeigen; demnach ist das günstigste Verhältniss in einer Schwefellauge das, wenn $x = 5z$ ist. Wenn aber in Wirklichkeit $x > 5z$ ist, so wird bei der Zersetzung der Lauge mit Säure Schwefelwasserstoff entweichen müssen, und man verliert vom Gesammtschwefel eine entsprechende Menge, nämlich $0{,}5\,(x - 5z)$ g S, weil sowohl bei Sulfid als bei Sulfhydrat jedem Atom S ein halbes Molekül $H_2\,S$ entspricht. Ist dagegen nach der Analyse $x < 5z$, ist also das Thiosulfat im Ueberschusse, so wird bei der Zersetzung SO_2 entweichen müssen und man verliert vom Schwefel $0{,}25\,(5z - x)$ in Grammen pro Liter, weil auf 1 At. J 1 Mol. SO_2 kommt. Im einen wie im anderen Falle kann der Rest als gewinnbarer Schwefel bezeichnet werden.

b) Ablaufende Fällungslaugen.

In denselben bestimmt man die freie Salzsäure und den Gehalt an schwefliger Säure resp. an Schwefelwasserstoff.

1. Freie Salzsäure wird mit Normalnatron und Methylorange als Indikator titrirt. Man erfährt bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in diesem Falle direkt die freie Säure, da derselbe auf Methylorange nicht einwirkt. Ist aber, wie gewöhnlich, schweflige Säure im

Ueberschuss, so findet man durch das Normalnatron die Menge von Salzsäure und schwefliger Säure zusammen. Letztere wird nach No. 2 ermittelt und abgezogen.

2. Man titrirt mit Stärke und Zehntel-Jodlösung auf blau. Sowohl bei SO_2 als bei H_2S entspricht jedes Kubikcentimeter der Jodlösung 0,0016 g S.

c) Regenerationsschwefel.

Wird wie Rohschwefel untersucht (S. 238 ff.), speciell auf Wassergehalt und Asche.

3. Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus[1]).

1. ***Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande.*** (Vgl. auch S. 378.) Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Gasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, z. B. Fig. 103 S. 301, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben giebt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und lässt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, allmählich einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung alles Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa $^2/_3$ der Kugeln siedend heiss geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, lässt den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $^1/_2$ Literflasche, füllt zur Marke auf und entnimmt einen aliquoten Theil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisirt und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titrirt, wovon jedes ccm = 0,0016 g S.

2. ***Sulfidschwefel im karbonisirten Rückstand.*** Man verwendet etwa 6 g zur Analyse, welche, wie in No. 1 vorgenommen wird.

3. ***Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstand.*** Zu dieser nur ausnahmsweise ausgeführten Bestimmung braucht man einen kleinen Kolben mit Hahntrichter, verbunden mit einem mit Natriumsulfat gefüllten U-Rohr (für Absorption von HCl) und genügend vielen Chlorcalciumröhren, um das Gas gut zu trocknen. Auf letztere folgen zwei gewogene Kalikugelapparate und schliesslich wieder gewogene Chlorcalciumröhren. Der Kolben wird mit 2 g Rückstand und etwas Wasser beschickt und ein Strom Stickstoffgas durch den Apparat geleitet. (Man bereitet dieses Gas am besten aus Kalkofengasen, die man durch Natronlauge, dann durch ein mit Kupferspähnen gefülltes rothglühendes Rohr und dann

[1]) Vgl. ausser Lunge's Taschenbuch auch Zeitschr. angew. Ch. 1890, 573: Beschreibung des Verfahrens selbst in Lunge's Sodaindustrie II, 751 ff.

wieder durch Kalilauge und Barytwasser leitet.) Nun zersetzt man den Rückstand mit Salzsäure, kocht und leitet längere Zeit einen Strom von Stickstoffgas hindurch, um alles H_2S und CO_2 aus dem Kolben in die Kaliapparate und Trockenröhren zu treiben. Durch Rückwägen der letzteren erfährt man die Menge von $H_2S + CO_2$. Durch Behandlung der Kalilauge nach No. 1 erfährt man die Menge des H_2S, und diejenige der CO_2 aus dem Unterschiede beider Bestimmungen.

4. ***Sulfidschwefel in Lösungen von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium.*** Man verdünnt 10 ccm auf 250, entnimmt einen aliquoten Theil, verdünnt stark mit luftfreiem Wasser, säuert mit Essigsäure an und titrirt wie in No. 1. Bei Gegenwart von Thiosulfat bestimmt man dies wie in No. 5 und zieht es ab. Bei Gegenwart von Polysulfid zeigt diese Methode nicht den durch Säuren ausfällbaren, sondern nur den als H_2S ausscheidbaren Schwefel an.

5. ***Natron, Kalk und Thiosulfat in Schwefellaugen.*** In 5 ccm der Lauge bestimmt man die Gesammt-Alkalinität ($CaO + Na_2O$) durch Titriren mit Salzsäure und Methylorange. In eine andere Probe von 50 ccm leitet man CO_2 bis zur Austreibung alles H_2S (angezeigt durch Bleipapier), kocht zur Zersetzung von Calciumbikarbonat, verdünnt auf 500 ccm, lässt absitzen, entnimmt 50 ccm des klaren Antheils und titrirt wiederum, wobei man nur Na_2O findet, während CaO durch den Unterschied gegenüber der ersten Titrirung angezeigt wird.

Eine andere Probe der karbonisirten Flüssigkeit titrirt man mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung auf Thiosulfat; 1 ccm der Jodlösung = 0,0064 g Schwefel als $Na_2S_2O_3$.

Die Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen ist S. 377 ff. genauer behandelt.

6. ***Kalkofengase.*** Man bestimmt CO_2 in irgend einer Gasbürette oder im Orsatapparat (Fig. 75, S. 196), wobei zugleich der Sauerstoff bestimmt werden kann.

7. ***Gas aus dem Gasometer.*** a) H_2S und CO_2 zusammen werden wie in No. 6 bestimmt.

b) H_2S für sich wird bestimmt in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen. Ein Glasrohr geht fast auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Kork; beide sind aussen mit Hähnen versehen. Man lässt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, lässt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Messflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Theil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titrirt. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,43 g

Jod im Liter, welche pro ccm 1 ccm H_2S von 0° und 760 mm anzeigt. Um auch das angewendete Gas auf diese Normalien zu reduciren, stellt man in einem Gasvolumeter (S. 130) die Röhren *B* und *C* so, dass die Quecksilberkuppen in eine Ebene fallen, liest den Stand in *B* ab und dividirt mit dieser Zahl in den Kubikinhalt der angewendeten Probeflasche mal 100.

8. ***Austrittsgase aus den Claus-Oefen.*** Sie enthalten kleine Mengen von SO_2 und H_2S, welche beide beim Durchtritt durch Jodlösung $2HJ$ für je $1S$ bilden; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 ausserdem ein Aequivalent an SO_4H_2. Man misst also $SO_2 + H_2S$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der grossen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muss man noch Natronlauge oder besser Thiosulfatlösung einschalten. Man aspirirt ein oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat, Fig. 103, S. 301, gefolgt von einem eben solchen, mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl ccm (= n), multiplicirt mit 0,0016 giebt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, setzt Methylorange zu und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Natron bis zum Verschwinden der Rothfärbung; man brauche davon m ccm. (m—n) 0,0016 g giebt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

II. Ammoniaksodafabrikation[1]).

A. Rohstoffe.

1. ***Steinsalz und Soole,*** vgl. S. 340 ff.

2. ***Gaswasser, schwefelsaures Ammoniak, andere Ammoniaksalze*** werden, wie im Kapitel „Ammoniak“ (Bd. II) beschrieben, untersucht.

3. ***Kalkstein,*** vgl. S. 366.

4. ***Gebrannter Kalk,*** wie bei kaustischer Soda (S. 389) und Chlorkalk zu untersuchen.

5. ***Kohlen*** } vgl. S. 222 ff. und 366.
6. ***Koks*** }

[1]) Beschreibung der Fabrikation in Lunge's Sodaindustrie III, 3 ff. Die hier gegebenen Anweisungen sind im Wesentlichen nach Mittheilungen von Direktor Dr. Siermann in Lunge's Taschenbuch aufgenommen worden.

B. Betriebskontrole.

1. ***Ammoniakalische Soole.***

a) Chlornatrium. Man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Na Cl nach Volhard (S. 115), oder in der neutralen oder schwach alkalischen Lösung maassanalytisch nach S. 114 u. 346.

b) Freies und gebundenes Ammoniak. 10 ccm werden mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und im Destillirkolben so lange gekocht, bis alles freie und kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist; man fängt in Normalsalzsäure auf und titrirt. Nach Austreibung dieses Ammoniaks wird Natronlauge zugesetzt, das gebundene Ammoniak abdestillirt und ebenfalls in Normalschwefelsäure aufgefangen.

2. ***Bikarbonatgefässe (Karbonisatoren).***

Freies und gebundenes Ammoniak wie vorige Nummer.

3. ***Mutterlauge.***

a) Freies und gebundenes Ammoniak wie oben.

b) Unzersetztes Kochsalz. Man verdampft 10 ccm in einem Platinschälchen, glüht bis zur Austreibung alles Salmiaks und wägt.

4. ***Bikarbonat.***

a) Alkalimetrischer Titer nach S. 82 ff.

b) Kohlensäure nach S. 375 ff.

c) Feuchtigkeit bestimmt durch Glühen, nach Abzug der nach b. bestimmten Bikarbonat-Kohlensäure.

5. ***Ammoniakdestillation.***

a) Freies und gebundenes Ammoniak in der Mutterlauge wie oben No. 1 b).

b) Kalkmilch, vgl. bei Chlorkalk.

c) Kalküberschuss in den Destillirgefässen. Man kocht 100 ccm so lange, bis alles NH_3 entwichen ist, setzt etwas schwefelsaures Ammoniak zu und kocht nochmals. Das nunmehr frei werdende Ammoniak, welches dem Kalküberschuss entspricht, wird in Normalsalzsäure aufgefangen und titrirt.

6. ***Kalkofengase.***

Bestimmung der Kohlensäure, vgl. S. 385.

7. ***Untersuchung des Fabrikats*** wie bei Handelssoda angegeben.

III. Fabrikation der kaustischen Soda.

Wir besprechen hier nur die Betriebskontrole bei der Fabrikation aus Sodalaugen durch Kalk; die für das Löwig'sche Verfahren (Calciniren mit Eisenoxyd) anzuwendenden Methoden sind dann so zu sagen selbstverständlich; diejenigen für elektrolytische Laugen S. 389.

A. Kaustische Rohlauge.

Wird wie die Leblanc-Sodarohlauge untersucht (S. 372 ff.); in der Regel nur auf specifisches Gewicht, Gesammttiter, Natriumkarbonat und Schwefelverbindungen. Eine Tabelle über den Gehalt von Lösungen in reinem Natriumhydrat folgt im nächsten Abschnitte bei „kaustische Soda".

B. Ausgesoggte Salze.

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumkarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandtheile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 Liter Wasser.

1. ***Gesammttiter*** wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. ***Kochsalz.*** 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure übersättigt, bis zur Zerstörung der Schwefelverbindungen gekocht, nöthigenfalls filtrirt, der Ueberschuss der Salpetersäure durch Natriumbikarbonat weggenommen und nach S. 114 u. 346 mit Silberlösung titrirt.

3. ***Schwefelsaures Natron.*** Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiss mit heisser Chlorbaryumlösung.

4. ***Schwefelsaures Natron aus oxydirbaren Schwefelverbindungen*** (schwefligsaures und thioschwefelsaures Natron). Man versetzt 20 ccm mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaktion und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 372), fällt mit Chlorbaryum und zieht von dem gefundenen schwefelsauren Baryt die sub 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

C. Bodensatz („bottoms").

Man bestimmt in demselben das in Wasser Unlösliche und den Gesammttiter, event. auch das kohlensaure Natron.

1. ***Unlösliches.*** 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem $^1/_2$-Literkolben abfiltrirt. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. ***Gesammttiter.*** Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiss mit Phenolphtaleïn titrirt. Da der Bodensatz 2 bis 3 Proc. Thonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als Indikator gebraucht werden[1]).

3. ***Kohlensaures Natron*** wird wie bei kaustischer Soda (siehe unten) bestimmt.

---

[1]) Vergl. Lunge, Z. angew. Ch. 1890, 300.

D. Kalkschlamm.

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlensaures Natron, auf Aetzkalk und auf kohlensauren Kalk.

1. ***Totalnatron.*** Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trockene ein, wiederholt dies noch einmal, digerirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron kann ursprünglich theils als NaOH, theils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 g pro Kubikcentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

2. ***Aetzkalk.*** Man titrirt mit Normalsalzsäure und Phenolphtaleïn nach S. 74 u. 369. Von dem Resultate muss man noch den in No. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit derselbe NaOH bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von No. 1 ansetzt.

3. ***Kohlensaurer Kalk.*** Man ermittelt den Gesammtkalk durch Titriren mit Säure und Methylorange oder Lackmustinktur und zieht hiervon den sub 2. gefundenen Aetzkalk ab.

IV. Elektrolytische Alkalilaugen.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass die Methoden in diesem Falle die gleichen sind, ob es sich um Kali- oder Natronlaugen handelt, soweit es den Betrieb betrifft. Bei Endprodukten wird im Falle von Kalilauge natürlich eine Bestimmung des Kaliumgehaltes nach den in dem Kapitel „Kalisalze“ anzuführenden Methoden erforderlich sein. Der Einfachheit wegen werden wir im Folgenden die Worte Natriumkarbonat, Aetznatron, Chlornatrium etc. brauchen, wobei also stets die betreffenden Kaliumverbindungen mit verstanden sind.

In den Laugen von der Elektrolyse des Chlornatriums können im Wesentlichen enthalten sein: Natriumhydrat, Natriumkarbonat, Natriumchlorid, Natriumhypochlorit, Natriumchlorat.

Das sind aber ganz dieselben Bestandtheile, welche in „Eau de Javelle“, der käuflichen Bleichlauge mit Natrongrundlage, enthalten sind, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen; daher können auch dieselben analytischen Methoden dafür angewendet werden, wie sie in dem betreffenden Abschnitte (S. 450 ff.) zu finden sind.

Die Handelsprodukte der Sodafabrikation.

Die Produkte der verschiedenen Sodafabrikationsverfahren sind: Calcinirte Soda, Krystallsoda, kaustische Soda, Bikarbonat, nebst einigen Mittelprodukten, wie den in Frankreich viel verkauften „sels caustiques", deren Analyse keine Besonderheiten darbietet.

Diese Produkte sind von einigermaassen verschiedener Beschaffenheit, je nach dem angewendeten Fabrikationssystem. So wird z. B. eine Leblancsoda etwas Aetznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniaksoda so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bikarbonat enthalten können, was bei der Leblancsoda nicht auftritt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung (dem Gewicht nach) Sulfat, die Ammoniaksoda Chlorid. Das käufliche Bikarbonat aus der Ammoniaksodafabrikation kann ein wenig Ammoniak enthalten, was bei dem aus Krystallsoda dargestellten nie vorkommt u. s. w. Aber im Grossen und Ganzen sind die Prüfungsmethoden für jedes Einzelfabrikat immer dieselben, gleichviel wie es hergestellt worden ist; sie sollen also auch im Folgenden gemeinschaftlich behandelt und nur in den betreffenden Fällen auf die durch die Fabrikationsmethoden verursachten Eigenthümlichkeiten aufmerksam gemacht werden.

Es sei hier noch besonders auf die das Probeziehen betreffenden Regeln aufmerksam gemacht (S. 14 ff.).

A. Calcinirte Soda.

Besteht im Wesentlichen aus Natriumkarbonat, Na_2CO_3, und enthält als Verunreinigungen kleine Mengen von anderen Natronsalzen, Thonerde, Eisen, Wasser u. s. w.

Das chemisch reine Natriumkarbonat[1]) enthält 58,53 % Na_2O und 41,47 % CO_2. Spec. Gewicht 2,5; der Schmelzpunkt wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben, nämlich von Carnelly = 814°, von Le Chatelier = 810°, von Victor Meyer = 849° (die frühere Bestimmung von Victor Meyer und Riddle = 1098° hat sich als irrig erwiesen). Beim Schmelzen wird etwas Natriumoxyd gebildet; der Verlust an CO_2 kann bei Gelbgluth bis auf 1 1/2 Proc. steigen. Bei mässigem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes ist der Verlust an CO_2 sehr unbedeutend und wird ganz vermieden, wenn man im Kohlensäurestrom erhitzt oder wenn die Temperatur nicht über 300° gesteigert wird (S. 83).

Die folgenden Tabellen geben die specifischen Gewichte der Lösungen von reinem Natriumkarbonat mit den ihnen entsprechenden Baumé-Graden und Procentgehalten, letztere berechnet sowohl auf wasserfreie, wie auf Krystallsoda und ausserdem auf die entsprechenden Gewichte von Soda auf die Raumeinheit der Lösung. Die erste Tabelle (bei 15°) ist nach Versuchen Gerlach's von Lunge berechnet; die zweite (bei 30°) von Lunge nach eigenen Versuchen berechnet, bezieht sich auf die in der Technik vielfach vorkommenden starken Lösungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht bestehen können.

1. Specifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Gew.-Proc.		1 cbm enthält kg	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.
1·007	1	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	1·33	3·587	13·5	36·4
1·022	3	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	3·43	9·251	35·5	95·8
1·045	6	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	5·71	15·400	60·5	163·2
1·067	9	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	7·12	19·203	76·5	206·4
1·083	11	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	8·62	23·248	94·0	253·6
1·100	13	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	12·61	34·009	143·0	385·7
1·142	18	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	14·24	38·405	164·1	442·4

[1]) Genaueres z. B. in Lunge's Sodaind. II, 39 ff.

2. Gehalt koncentrirterer Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°.

Spec. Gewicht bei 30°	Baumé-Grade	Gewichts-Procent		1 Liter enthält Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.
1·308	34	27·97	75·48	365·9	987·4
1·297	33	27·06	73·02	351·0	947·1
1·285	32	26·04	70·28	334·6	902·8
1·274	31	25·11	67·76	319·9	863·2
1·263	30	24·18	65·24	305·4	824·1
1·252	29	23·25	62·73	291·1	785·4
1·241	28	22·29	60·15	276·6	746·3
1·231	27	21·42	57·80	263·7	711·5
1·220	26	20·47	55·29	249·7	673·8
1·210	25	19·61	52·91	237·3	640·3
1·200	24	18·76	50·62	225·1	607·4
1·190	23	17·90	48·31	214·0	577·5
1·180	22	17·04	45·97	201·1	542·6
1·171	21	16·27	43·89	190·5	514·0
1·162	20	15·49	41·79	180·0	485·7
1·152	19	14·64	39·51	168·7	455·2
1·142	18	13·79	37·21	157·5	425·0

Nach Versuchen von Lunge[1]) geben diese Tabellen nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumkarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalaugen (sammt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz (vgl. S. 372).

Lunge hat in seinem Taschenbuch (S. 178—181) eine Tabelle mitgetheilt über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Natron (für die Temperaturen von 0 bis 100°), woraus M. Liebig[2]) folgende Mittelwerthe berechnet hat.

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumkarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.
(Annähernde Mittelwerthe für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für spec. Gewicht		
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis	
0·0002	0·0004	0·0004	0·0005	0·0005	1·010	1·050	bei 15°
0·0003	0·0004	0·0004	0·0006	0·0005	1·060	1·070	
0·0004	0·0004	0·0004	0·0006	0·0006	1·080	1·110	
0.0004	0·0004	0·0005	0·0006	0·0006	1·120	1·170	
0·0004	0·0004	0·0006	0·0007	0·0007	1·180	1·200	
0·0005	0·0004	0·0005	0·0007	0·0007	1·210	1·240	
—	0 0005	0·0005	0·0007	0·0007	1·241	1·252	bei 30°
—	0·0005	0·0005	0·0006	0·0008	1·263	1·285	

[1]) Chem. Ind. 1881, 376.

[2]) Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I, 795.

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfasst in den meisten Fällen nur die Ermittelung ihres alkalimetrischen Gehaltes oder Titers; ausnahmsweise und jedenfalls von Zeit zu Zeit zur Kontrole wird auch eine vollständige Analyse angestellt.

1. Bestimmung des Titers der Soda. Nach dem Lunge'schen Taschenbuche, also nach der Vereinbarung der deutschen Sodafabrikanten, wird wie folgt verfahren.

Der alkalimetrische Gehalt wird stets nach dem Glühen bestimmt und für den geglühten (trockenen) Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maassgebende Titer. Zur Analyse werden 2,65 g abgewogen, aufgelöst und ohne Filtration titrirt; jedes ccm Normalsäure zeigt 2 Proc. Na_2CO_3 an[1]).

Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,5 g HCl enthält und auf chemisch reines Natriumkarbonat gestellt, sowie mit Silbernitrat kontrolirt ist; vgl. S. 85. Als Indikator dient Lackmustinktur mit längerem Kochen oder bequemer (und bei Anwendung von Glasgefässen genauer) Methylorange in der Kälte; vgl. S. 64 u. 68.

Es seien aber auch die Bemerkungen von Böckmann (mit einigen Kürzungen) über die Titrirung der Soda angeführt (3. Aufl., I, 381), wie folgt:

„Der geeignetste Indikator für den vorliegenden Fall ist entschieden Methylorange. Als Säure wendet man entweder Normalsalzsäure oder titrirte Schwefelsäure an. Letztere ist so gestellt, dass 5 g chemisch reiner Soda genau 50 ccm derselben zur Neutralisation gebrauchen. Man findet also bei Abwägung von je 5 g Soda ihren Titer durch einfache Multiplikation der verbrauchten Kubikcentimeter titrirter Schwefelsäure mit 2. Bei Anwendung der Normalsäure wägt man nach Vorschrift von Lunge's Taschenbuch (S. 142) genau 26,5 g der zu prüfenden Soda ab, löst in einem 500 ccm-Kolben auf und pipettirt für eine Titration 50 ccm heraus, so dass auch hier jeder Kubikcentimeter Säure 2 Proc. Na_2CO_3 anzeigt[2]). Bequemer ist es jedenfalls, statt dessen genau 5,3 g[3]) Soda direkt abzuwiegen und unter Anwendung einer in $^1/_{10}$ getheilten 100 ccm-Bürette zu titriren, wobei dann jeder Kubikcentimeter 1 Proc. kohlensaures Natron anzeigt. Allerdings ist hierbei der Ver-

[1]) Wenn man, was doch mittels eines Schwimmers oder der S. 47 beschriebenen Vorrichtungen sehr leicht ist, bei den in $^1/_{10}$ ccm getheilten 50 ccm-Büretten auf $^1/_{40}$ ccm abliest, so kann der Ablesungsfehler 0,05 % Na_2CO_3 nicht überschreiten.

[2]) Diese Vorschrift befand sich in der 1. Auflage (1883) und ist in der 2. Auflage durch den oben gegebenen Text ersetzt. G. L.

[3]) Man lässt sich in diesem Falle zweckmässig Gewichtsstücke von genau 5,3 g anfertigen (vgl. S. 24).

brauch an Normalsäure der doppelte, was bei einer so häufigen täglichen Wiederholung dieser Titration keineswegs ohne praktische Bedeutung ist[1])."

„Die Bereitung der Säure muss mit grösster Sorgfalt vorgenommen werden, da die Gehaltsermittelungen der Soda sowohl wegen ihrer ausserordentlichen Häufigkeit als auch wegen ihrer Wichtigkeit von grösster Bedeutung für die analytische Kontrole der Sodafabriken sind. Die Titerstellungen der Säure sowie die Titration der Soda sind in jeder grösseren Fabrik stets Sache angelernter Arbeiter[2]). Um so mehr aber erhellt hieraus die Nothwendigkeit, dieselben von Zeit zu Zeit zu kontroliren. Eine ungenau gestellte Säure ist selbstverständlich ein nie versiegender Quell von Unzuträglichkeiten, welche der Fabrik durch Reklamationen von Seiten der Sodakäufer erwachsen. Bei gut eingerichteter analytischer Kontrole muss deshalb die Säure wöchentlich mindestens 2—3 Mal auf ihre Richtigkeit geprüft werden, indem man die bestimmte Menge chemisch reiner Soda (5 g für die titrirte Schwefelsäure von oben genannter Stärke, 2,65 g für die Normalsalzsäure) abwägt und zusieht, ob in beiden Fällen ganz genau 50 ccm Säure verbraucht werden. Diese Prüfung der Säure mittels reiner Soda ist nicht nur viel rascher ausführbar, sondern auch genauer als die Gehaltsermittelung der Säure durch Wägen des gefällten schwefelsauren Baryts resp. Chlorsilbers (vgl. S. 81)."

„Die zu titrirende Soda wird auf einem Uhrglase abgewogen. Dasselbe liegt ein für alle Mal auf der linken Schale einer Wage. Das Uhrglas ist durch ein zweites, auf der rechten Schale liegendes ein für alle Mal tarirt."

---

[1]) Ich habe hiergegen doch Folgendes einzuwenden, wenigstens für die Analysen von Seiten wirklicher Chemiker. Bei dem im Text beschriebenen Verfahren muss man entweder sehr grosse, 100 ccm fassende Büretten verwenden, oder aber die gewöhnlichen 50 ccm-Büretten zweimal füllen. Im ersteren Falle kann man, da doch die Röhren nicht beliebig lang genommen werden können, die ccm nur in $^1/_2$ oder höchstens $^1/_4$ eintheilen, man müsste denn nach meinem Vorschlage S. 86 „Kugelbüretten" nach Art der Kugelnitrometer (S. 126) anwenden. Im zweiten Fall, wo sie in $^1/_{10}$ eingetheilt sind, wird durch die zweimalige Füllung der Bürette, selbst wenn sie nach S. 50 von unten her geschieht, nicht unbedeutend an Zeit verloren, und da man statt zwei Ablesungen jetzt deren vier zu machen hat, so geht auch der Vortheil wieder verloren, den man durch Verwendung einer grösseren Menge von Normalsäure in Bezug auf die Genauigkeit der Arbeit zu erreichen hoffen könnte. Für Chemiker würde ich also bei dem oben (S. 393 oben) beschriebenen Verfahren bleiben, d. h. 2,65 g Soda abwägen und jedes ccm der Normalsäure $= 2\,\%\ Na_2CO_3$ anzeigen lassen. Empirikern möge man meinethalben die in $^1/_2$ ccm getheilten 100 ccm-Büretten geben. G. L.

[2]) Für die Titerstellung der Säure, auf die es so viel ankommt, muss ich unbedingt die Verantwortlichkeit eines Chemikers, nicht die eines „angelernten Arbeiters" verlangen. G. L.

„Die abgewogene Soda wird in eine gewöhnliche Porzellantasse von etwa ccm Inhalt, wie solche in jedem Porzellanladen zu haben ist, geschüttet, das Uhrglas mit dem Pinsel reingewischt, etwa $^1/_4$ l Wasser in die Tasse gegossen und dasselbe mit Methylorange (1:1000) eben ganz schwach gelblich gefärbt (pro 100 ccm Flüssigkeit nicht mehr als vier Tropfen!)."

„Nunmehr setzt man, ohne die völlige Auflösung abzuwarten, etwa $^9/_{10}$ der voraussichtlich erforderlichen Kubikcentimeter Säure auf einmal hinzu. Alsdann beschleunigt man die völlige Lösung des noch vorhandenen ungelösten Restes durch Zerdrücken der einzelnen Theilchen mit einem nicht zu dünnen Glasstabe und titrirt nun langsam weiter, zuletzt tropfenweise unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier zur möglichst scharfen Erkennung der Endreaktion (vgl. S. 70, mit der dem entgegenstehenden Bemerkung von G. L.).

„Eine auf diese Weise ausgeführte Sodatitration ist rasch beendet und von grösster Genauigkeit."

Manche ziehen vor, wie folgt zu verfahren. 26,500 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem grösseren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sammt der geringen Mengen von Unlöslichem in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt (wenn nöthig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titrirt 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange mit $^1/_1$ N.-Salzsäure. Man wird bei 98er Soda 49 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2 Proc. Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluss des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd etc.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). „Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesammtunlösliches (also mit Einschluss von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandtheilen, wie Sand, Kohle etc.) nicht über $^1/_4$ Proc. zu betragen pflegt."

Natürlich muss man sich überzeugen, dass der Halbliterkolben bis zur Marke genau 10 Pipettenfüllungen enthält (S. 44). Da aber dann immer nur eine Pipette auf einen bestimmten Kolben passt, und ferner auch bei aller Vorsicht die Pipetten nicht immer ganz genau dieselbe Menge von Flüssigkeit abliefern, so haben eben die deutschen Sodafabriken die im Eingange gegebene Vorschrift bevorzugt, wonach je 2,65 g Soda abgewogen und direkt austitrirt werden. Will man die Lösung (nach der englischen Methode) filtrirt titriren, so steht dem ja nichts im Wege[1]).

[1]) Vgl. über diese Frage Lunge's Sodaindustrie II, 87, und am Schlusse dieses Abschnittes bei „Unlösliches".

Es handelt sich nun weiter darum, wie das Ergebniss der Titrirung, also die „Grädigkeit" der Soda, ausgedrückt werden soll[1]). In Deutschland bedeuten die „Grade" Procente von Natriumkarbonat, was dann auf die kaustische Soda mit ausgedehnt wird, so dass bei dieser z. B. bis 128° vorkommen kann. Dies ist bei kaustischer Soda schon darum nicht rationell, weil man nach Graden einer Substanz zählt, die dort als eine Verunreinigung anzusehen ist, ist aber eben Handelsgebrauch. Viel rationeller ist die im Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem" Natron (englisch: avaible soda), worunter man alles versteht, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat, Karbonat, Silikat, Aluminat. Chemisch reine Soda würde also 58,53 solche Grade zeigen. Man nennt diese Bezeichnung gewöhnlich englische Grade, weil sie in England allgemein angenommen ist, leider aber nur nominell. In Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Aequivalentes für $Na_2CO_3 = 54$ (statt 53), wie bei den Newcastler Graden; leider aber im wichtigsten Centrum der englischen Sodafabrikation nach dem noch höhere Grade zeigenden „Liverpool test", für den gar keine Tabelle aufzustellen ist, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird. Trotz aller Versuche zur Abstellung dieses schweren, im vermeintlichen Interesse der westenglischen Fabrikanten und Händler liegenden Uebelstandes besteht derselbe noch ungeschwächt fort[2]).

In Frankreich und Belgien bezeichnet man die Soda (auch Pottasche, Baryt etc.) aller Arten in einer den Gay-Lussac-Graden analogen Weise, nämlich allgemein nach ihrem titrimetrischen Werthe, ohne Rücksicht auf die specielle Form des Alkalis (ob Na OH, Na_2CO_3, K_2CO_3 etc.), aber auf einer anderen Grundlage, nämlich der von Descroizilles angegebenen. Die französischen Grade bedeuten die Menge von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welche von 100 Th. der betreffenden Soda neutralisirt werden. Da nun 10 g chemisch reiner Soda äquivalent sind 9,245 g H_2SO_4, so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure" so, dass genau 5 g chemisch reine Soda durch 92,45 „halbe Kubikcentimeter" (sogenannte „Divisions") Säure neutralisirt werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure" mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm koncentrirter Schwefelsäure und prüft wie S. 85 angegeben.

Die nachstehende Tabelle lässt das Verhältniss der deutschen, englischen und französischen Grade zu einander erkennen; wie kaum gesagt zu werden braucht, gilt sie auch für kaustische Soda und andere Produkte der Sodafabrikation.

[1]) Näheres darüber in Lunge's Sodaindustrie II, 91.

[2]) Vgl. ausser Lunge II, 91 namentlich auch ebend. III, 689.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade
0·5	0·85	0·51	0·79	26·5	45·31	26·85	41·88	52·5	89·76	53·19	82·98
1	1·81	1·01	1·58	27	46·17	27·35	42·67	53	90·61	53·70	83·77
1·5	2·56	1·52	2·37	27·5	47·02	27·86	43·46	53·5	91·47	54·20	84·56
2	3·42	2·03	3·16	28	47·88	28·36	44·25	54	92·32	54·71	85·35
2·5	4·27	2·54	3·95	28·5	48·73	28·87	45·04	54·5	93·18	55·22	86·14
3	5·13	3·04	4·74	29	49·59	29·38	45·83	55	94·03	55·72	86·93
3·5	5·98	3·55	5·53	29·5	50·44	29·89	46·62	55·5	94·89	56·23	87·72
4	6·84	4·05	6·32	30	51·29	30·39	47·42	56	95·74	56·74	88·52
4·5	7·69	4·56	7·11	30·5	52·14	30·90	48·21	56·5	96·60	57·24	89·31
5	8·55	5·06	7·90	31	53·00	31·41	49·00	57	97·45	57·75	90·10
5·5	9·40	5·57	8·69	31·5	53 85	31·91	49·79	57·5	98·31	58·26	90·89
6	10·26	6·08	9·48	32	54·71	32·42	50·88	58	99·16	58·76	91·68
6·5	11·11	6·59	10 27	32·5	55·56	32·92	51·37	58·5	100·02	59·27	92·47
7	11·97	7·09	11·06	33	56·42	33·43	52·16	59	100·87	59·77	93·26
7·5	12·82	7·60	11·85	33·5	57·27	33·94	52·95	59·5	101·73	60·28	94·05
8	13·68	8·10	12·64	34	58·13	34·44	53·74	60	102·58	60·79	94·84
8·5	14·53	8·61	13·43	34·5	58·98	34·95	54·53	60·5	103·44	61·30	95·63
9	15·39	9·12	14·22	35	59·84	35·46	55·32	61	104·30	61·80	96·42
9·5	16·24	9·63	15·01	35·5	60·69	35·96	56·11	61·5	105·15	62·31	97·21
10	17·10	10·13	15·81	36	61·55	36·47	56·90	62	106·01	62·82	98·00
10·5	17·95	10·64	16·60	36·5	62·40	36·98	57·69	62·5	106·86	63·32	98·79
11	18·81	11·14	17·39	37	63·26	37·48	58·48	63	107·72	63·83	99·58
11·5	19·66	11·65	18·18	37·5	64·11	37·98	59·27	63·5	108·57	64·33	100·37
12	20·52	12·17	18·97	38	64·97	38·50	60·06	64	109·43	64·84	101·16
12·5	21·37	12·68	19·76	38·5	65·82	39·00	60·85	64·5	110·28	65·35	101·95
13	22.23	13·17	20·55	39	66·68	39·51	61·64	65	111·14	65·85	102·74
13·5	23·08	13·68	21·34	39·5	67·53	40·02	62·43	65·5	111·99	66·36	103·53
14	23·94	14·18	22·13	40	68·39	40·52	63·22	66	112·85	66·87	104·32
14·5	24·79	14·69	22·92	40·5	69·24	41·03	64·01	66·5	113·70	67·37	105·11
15	25·65	15·19	23·71	41	70·10	41·54	64·81	67	114·56	67·88	105·90
15·5	26·50	15·70	24·50	41·5	70·95	42·04	65·60	67·5	115·41	68·39	106·69
16	27·36	16·21	25·29	42	71·81	42·55	66·39	68	116·27	68·89	107·48
16·5	28·21	16·73	26·08	42·5	72·66	43·06	67·18	68·5	117·12	69·40	108·27
17	29·07	17·22	26·87	43	73·52	43·57	67·97	69	117·98	69·91	109·06
17·5	29·92	17·73	27·66	43·5	74·37	44·07	68·76	69·5	118·83	70·41	109·85
18	30·78	18·23	28·45	44	75·23	44·58	69·55	70	119·69	70·92	110·64
18·5	31·63	18·74	29·24	44·5	76·08	45·08	70·34	70·5	120·53	71·43	111·43
19	32·49	19·25	30 02	45	76·94	45·59	71·13	71	121·39	71·93	112·23
19·5	33·34	19·76	30·82	45·5	77·80	46·10	71·92	71·5	122·24	72·44	113·02
20	34·20	20·26	31·61	46	78·66	46·60	72·71	72	123·10	72·95	113·81
20·5	35·05	20·77	32·40	46·5	79·51	47·11	73·50	72·5	123·95	73·45	114·60
21	35·91	21·27	33·19	47	80·37	47·62	74·29	73	124·81	73·96	115·39
21·5	36·76	21·78	33·98	47·5	81·22	48·12	75·08	73·5	125·66	74·47	116·18
22	37·62	22·29	34·77	48	82·07	48·63	75·87	74	126·52	74·97	116·97
22·5	38·47	22·80	35·56	48·5	82·93	49·14	76·66	74·5	127·37	75·48	117·76
23	39·33	23·30	36·35	49	83·78	49·64	77·45	75	128·23	75·99	118·55
23·5	40·18	23·81	37·14	49·5	84·64	50·15	78·24	75·5	129·08	76·49	119·34
24	41·04	24·31	37·93	50	85·48	50·66	79·03	76	129·94	77·00	120·13
24·5	41·89	24·82	38·72	50·5	86·34	51·16	79·82	76·5	130·79	77·51	120·92
25	42·75	25·32	39·51	51	87·19	51·67	80·61	77	131·65	78·01	121·71
25·5	43·60	25·83	40·30	51·5	88·05	52·18	81·40	77·5	132·50	78·52	122·50
26	44·46	26·34	41·09	52	88·90	52·68	82·19				

Zur Untersuchung der Soda macht Böckmann noch die folgende Bemerkung:

„Von 10 Reklamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiss 9 darauf zurückzuführen, dass mit der Chemie wenig vertraute Klienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda[1]) Wochen oder Monate lang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen liessen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 Proc. Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebenso wenig eigenthümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandtheil des Schiesspulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem deshalb allgemein von trockener resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso geboten."

„Es ist deshalb nur zu bedauern, dass immer noch manche Handelschemiker etc. bei ihren Sodaanalysen, wo es sich meistens um eine von einem chemischen Laien gemachte Reklamation in Folge dieser Wasseranziehung handeln wird, nur die Zusammensetzung der feuchten Substanz angeben. Man dürfte von Seiten der Technik wohl erwarten, dass zum mindesten nebenbei die auf trockene Substanz berechnete Zusammensetzung und das für den Praktiker Wichtigste, der Titer der trockenen Substanz, angegeben würde. Die Handelschemiker etc. würden durch dieses kleine und billige Entgegenkommen den Sodachemikern den Aerger ersparen, alle paar Wochen einem Reklamanten über die wasseranziehende Eigenschaft der Soda einen mündlichen oder schriftlichen Vortrag halten zu müssen. Denn die Analysen des Handelschemikers bestärken ihn ja gerade darin, dass der von ihm selbst gefundene Sodagehalt der richtige, der vom Fabrikchemiker resp. von der Fabrik angegebene der unrichtige war."

Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittelung des Titers die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung, des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons.

„a) Das specifische Gewicht[2]). Hierunter ist nicht etwa das eigentliche specifische Gewicht zu verstehen, wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht

[1]) Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Calcinir- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1 Proc.

[2]) Nach Böckmann.

lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittelung hätte absolut keinen praktischen Werth, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche specifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differirenden specifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen grossen Einfluss hierbei auszuüben vermögen."

„Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittelung des kubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalte eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar."

„Ich benutze zu dieser specifischen (oder strenger kubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde, durch Absprengen des oberen Theiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser[1]), welche durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswerth, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variirende Kapacität des Glases ohne Noth zu rund 100 annehmen kann[2]). Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man dasselbe in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmisst. Ausserdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für alle Male auf dem Glase. In Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatenhandlung bezogenen Glases kann man selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguss) genügt im Nothfalle, obwohl es allerdings auch leichter zerbrechlich ist."

„Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstösst, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schliesslich streicht man

[1]) „Auf meine Veranlassung liefert C. Desaga, Heidelberg, solche Gläser für kubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Kapacität von möglichst genau 100 ccm zu ca. M. 1,50 pro Stück."

[2]) „Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 Gramm gewogen, so ist ihr kubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Kapacität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, dass eine Latitude von $\pm$ 0,5 ccm bei diesen 100 ccm-Gläsern gestattet ist."

mit einer kleinen Glasplatte die über den Rand des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angebenden Wage. Die erhaltenen kubischen Gewichtszahlen giebt man auf 2 Decimalen an. Die Resultate stimmen unter einander mit einer Differenz von höchstens 2 Stellen in der zweiten Decimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht)."

„Hinsichtlich des kubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (kubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0), mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50)."

„Es sei hier nochmals betont, dass man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu grosser) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstossen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, dass beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterlässt."

„Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und deshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäss einzurütteln, dieselbe ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefässes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, giebt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze und von den genauen lichten Dimensionen 40×25×20, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 Liter mittels einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das Sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füssen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplikation mit 50 das Kubikmetergewicht der Soda."

„b) Die Klarheit der Lösung[1]) ermittelt man, indem man 25 g Soda in $^1/_2$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die erhaltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht."

„Die Ammoniaksoda giebt vermöge ihrer grossen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsprodukte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit" verlangen."

[1]) Nach Böckmann.

„c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem grösseren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000—1500 g der betreffenden Soda durchgesiebt und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5 Proc. der Soda als Siebrückstand finden."

„d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem grösseren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine znsammenhängende und alsdann schwer lösliche Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und lässt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampftrockenschranke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den grössten Theil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgiessen. Man filtrirt auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tarirt ist, und wäscht gründlich mit heissem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschranke trocknet."

„Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene, trockene Filter wieder mit Wasser und löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titrirt nach Reduction mit Zink mit einer etwa 1 g $K Mn O_4$ im Liter enthaltenden Chamäleonlösung. (Das direkte Titriren der salzsauren, reducirten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Kubikcentimetern Mangansulfatlösung giebt weniger scharfe Endreaction.)"

e) Kochsalz. 2 g Ammoniak-Soda resp. 5 g Leblanc-Soda werden mit Salpetersäure so lange neutralisirt, bis empfindliches Lackmuspapier eine noch schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaktion zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titrirt mit Silberlösung, nach S. oder in der sauren Lösung nach Volhard S. 115 u. 352.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst und das heisse Filtrat mit heisser Chlorbaryumlösung gefällt.

Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandtheile des in Wasser Unlöslichen (ausser Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Thonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bikarbonat, Aetznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem

Natron, kieselsaurem Natron und Thonerdenatron[1]). Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc-Soda. Ausserdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was am genauesten durch Trocknen im Exsikkator über konc. Schwefelsäure, aber auch durch mehrstündiges Erhitzen bei 100°, oder durch schwaches Glühen geschehen kann.

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Aetznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluss mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Aetznatron). Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung eintropfender, verdünnter Jodlösung (schwefligsaures Natron) geprüft.

100 g[2]) Soda werden in einem grossen Becherglase unter beständigem Umschwenken mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $^1/_2$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarirtes Filter in einen 1-Literkolben abfiltrirt. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

A. Das Filtrat. a) Chlornatrium. 20 ccm (= 2 g Soda) bei Ammoniaksoda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure mit Silbernitratlösung titrirt. (S. 352.)

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniak-Soda werden mit Salzsäure eben schwach sauer gemacht und aus der heissen Lösung mit Chlorbaryumlösung gefällt.

c) Bikarbonat. Dieses kann nur (in geringen Mengen) in Ammoniaksoda vorkommen und wird nach S. 375 bestimmt, wobei man mindestens 5 g und zwar in kaltem Wasser und ohne Umschütteln auflösen muss (vgl. unten 415 u. 416).

d) Aetznatron kann nur in (unvollständig karbonisirter) Leblanc-

[1]) Von in früheren Zeiten vorgekommenen groben Verunreinigungen der Leblanc-Soda mit Bestandtheilen wie Schwefeleisen, Cyaneisen-Verbindungen etc. kann jetzt abgesehen werden.

[2]) Bei der in den letzten Jahren ausserordentlich gesteigerten Reinheit der Soda ist es besser, statt 50 100 g für die vollständige Analyse anzuwenden. Im Uebrigen stimmen die Vorschriften Böckmann's so gut wie ganz mit denen von Lunge's Taschenbuch überein.

Soda vorkommen und wird in 100 ccm der Lösung (= 10 g Soda) nach S. 371 bestimmt.

e) Schwefelnatrium bestimmt man nach Lestelle (Compt. rend. 55, 739), dessen Verfahren sich gut bewährt hat, in 100 ccm = 5 g durch Titriren mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,845 g Ag enthält und pro Kubikcentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titrirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Kubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,845 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 Liter. Jedes Kubikcentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S, resp. in unserem Falle 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung bis Blau titrirt. Jedes Kubikcentimeter der Zehntel-Normal-Jodlösung zeigt 0,0063 g $Na_2S_2O_3$ oder hier = 0,126 Proc. an. Man kann auch die bei Rohsoda (S. 371) erwähnte Jodlösung von 3,256 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Kubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 oder hier 0,0323 Proc. anzeigt. Hiervon muss man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1.3 ccm der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Thonerdenatron. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 Liter fassenden Porzellanschale[1]) mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur Trockene auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Thonerde auf bekannte Weise bestimmt.

B) Das Unlösliche (Böckmann). „Man befeuchtet das Filter

[1]) Wegen der immerhin etwas lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas (vergl. die Untersuchungen von R. Weber „über die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases“, Z. angew. Ch. 1891, H. 22 und von R. Weber u. C. Sauer unter demselben Titel, Ber. 1892, H. 1) wird man diese beiden übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale (oder am besten in einer geräumigen Platinschale) gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen. (Böckmann.)

wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Thonerde, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von Neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte des doppelte Gewicht der Asche des Tarafilters ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle.

Das in Salzsäure lösliche Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen" technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandtheile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 352 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Thonerde und Magnesiumkarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumkarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist."

„Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlensauren Natrons zu sagen. Bei Ermittelung des sog. „Gesammttiters", d. h. des Titers der unfiltrirten Soda (siehe S. 393), kann als Soda mittitrirt werden: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und die Sesquioxyde des in Wasser Unlöslichen, ferner Aetznatron, Natriumbikarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Thonerdenatron. Ermittelt man den Titer der filtrirten Soda, so fällt natürlich der Einfluss der oben genannten Bestandtheile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt spielt bei normal fabricirter Ammoniak- und Leblancsoda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Sekundaqualität zu thun hat) dieser Einfluss der genannten unlöslichen und löslichen Bestandtheile auf den Titer keine grosse Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, dass der „Gesammttiter" einer Soda (d. h. also einschliesslich des Unlöslichen) 98,4° ist und hat diese Soda 0,33 Proc. in Wasser Unlösliches, so zieht man rund 0,3° ab und nimmt rund 98,1 Proc. kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muss, wenn man den „löslichen Titer", also der Soda in filtrirter Lösung ermittelt, mindestens 98° haben und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron" (natürlich im technischen, nicht im streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen bei normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren

technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumkarbonat wirken."

„Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumkarbonat möglichst genau ermitteln, so ergiebt sich die indirekte Berechnung desselben mit Hülfe des Gesammttiters oder des wasserlöslichen Titers und der gefundenen Gehalte sämmtlicher oben genannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumkarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst." Die direkte Bestimmung des Natriumkarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man am sichersten mittels des Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege von Lunge und Marchlewski vor (S. 142).

„Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, dass sie nicht über etwa 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Die Ammoniaksoda und speciell die Solvay'sche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab."

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in unter 0,1 Proc. betragenden Spuren. Die beste Leblancsoda zeigt einen Gehalt von $^1/_2$—1 Proc. Sulfat; die geringeren Sorten können 8 Proc. und noch mehr davon enthalten.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$ Proc., je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblancsoda enthält etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. NaCl.

Es mögen schliesslich noch verschiedene von Lunge[1]) mitgetheilte physikalische und qualitative Prüfungen der (bekanntlich nur von der Leblanc-Sodaindustrie erzeugten) Sekundasoda folgen, die allerdings wesentlich auf das englische, nicht auf das reinere deutsche Fabrikat passen.

Eine gute Sekundasoda soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiss, nicht gelb oder gar röthlich sein; so weiss wie raffinirte oder „prima" Waare kann man es natürlich nicht verlangen. Uebrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser karbonisirt als ein rein weisses; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Kalciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten. Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natrium herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden oder zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dies auf schlechtes Karbonisiren

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 588.

und Kalciniren; sie wird dann meist viel Aetznatron und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen. Sein Gehalt an Aetznatron soll, ausser bei „kaustischem Sodasalz“ oder „Kasseler Soda“ 2 Proc. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Na_2O als Na OH verlangt, welches übrigens gar nicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämmtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas karbonisirt worden ist; nur bei Mactear's mechanischem Kalcinirofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmässig kalcinirten und karbonisirten Soda mit Bleipapier etc. gar nicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung (Bleioxydnatron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man grössere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Sekundasoda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Quantität gar nichts.

Natriumthiosulfat kann in einer kalcinirten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natron kommt dagegen fast regelmässig, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, in der Sekundasoda des Handels vor (nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel).

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Sekundasoda nicht mehr als 1 bis $1\frac{1}{4}$ Proc. enthalten; $1\frac{1}{2}$ Proc. ist schon als Maximum anzusehen. Sie bestehen grösstentheils aus Calciumkarbonat, daneben auch etwas Thonerde, mit etwas Kieselsäure, aber nur minimalen Mengen von Eisenoxyd, ausser bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei 2 Proc. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und missfarbig. (Wie schon S. 398 erwähnt, kann Soda bis zu 10 Proc. Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluss aus, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich reducirter) Soda vorkommen.

Prüfung der chemisch-reinen Soda (Böckmann).

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch[1]) noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte deshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kissling[2]) fand das E. Merck'sche (aus dem Natr. carb. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63 Proc. CO_2 und 14,76 Proc. (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bikarbonat. Das Natr. carb. puriss. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2 bis 3 Proc. H_2O.

Bei den im Nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauch'schen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

* Kieselsäure. 5—10 g werden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verdunstet, der Rückstand wird einige Zeit bei 100° getrocknet und dann mit etwas Salzsäure und etwa 150 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar und zeigt keine Kieselsäureflocken.

* Schwefelsäure. 5 g werden in 75 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbaryum zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

* Chlornatrium. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

* Arsen. 5 g Zinc. met. granulat. arsenfrei werden in eine etwa 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Th. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagentien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt sie in den Marsh'schen Apparat und hält die langsame Gasentwickelung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden

---

[1]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl. S. 192.

[2]) Chem. Z. 1890, 136.

in 100 ccm lauwarmem, destillirtem Wasser gelöst und je 2 Th. der durch ein Faltenfilter filtrirten Sodalösung mit etwa 1 Th. frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa 1 Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, dass das destillirte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise: 20 g Soda werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

* Phosphorsäure. 20 g werden in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure in starkem Ueberschusse versetzt und eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme 2 Stunden bei Seite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammoniaksalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenem Theile befeuchtetes Kurkumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{50}$ Proc. Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhülfenahme des Reagenspapieres in derselben Probe höchstens noch 1 Proc. Ammoniumsalz durch den Geruchssinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem S. 275 f. beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulsch'sche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destillirt, wobei man zeitweise das in die als Vorlage dienende, mit Wasser gefüllte Tasse tauchende lange Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft.

* Thiosulfat. Man prüft die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weissliche Opalescenz (Chlor), so ist weder Thiosulfat, noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine röthliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat. (Vgl. auch S. 414.)

* Kalium. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend roth erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchtheile von

1 Proc. des entsprechenden Kalisalzes, um die rothe Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

* Aetznatron. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbin'schen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kissling[1]) giebt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltrirt. Sodann giebt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit so viel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtrirt hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l.

Um Soda auf Aetznatron zu prüfen, giebt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbin'sche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verrathen sich hierbei durch Gelbfärbung.

B. Krystallsoda.

Die Krystallsoda des Handels besteht im Wesentlichen aus dem zehnfachen Hydrat, Na_2CO_3, $10H_2O$, das im chemisch reinen Zustande 21.71% Na_2O, 15,37% CO_2 (zusammen also 37,08% Na_2CO_3) und 62.91% H_2O entspricht. Ueber seine Eigenschaften vgl. z. B. Lunge's Sodaindustrie II, 42; in demselben Werke (II, 611) sind auch einige besondere Formen der Krystallsoda und Waaren mit geringerem Krystallwassergehalt beschrieben, von denen die wichtigste das „Crystal Carbonate" mit 82,0% Na_2CO_3 und 17% H_2O (im Wesentlichen Na_2CO_3, H_2O) ist, die aber keine irgend bedeutende Rolle im Handel spielen.

Die Krystallsoda des Handels enthält selten den theoretischen Wassergehalt, sondern entweder, da sie meist nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, einen kleinen Ueberschuss von Wasser, der aber nie 1% überschreiten sollte, oder aber, wenn sie zu lange an der Luft gelegen hat, in Folge von Verwitterung etwas zu wenig Wasser, worüber sich die Käufer allerdings nicht beklagen sollten. Da die verwitterte Soda etwas unscheinbar aussieht, so mögen solche Klagen immerhin vorkommen.

Die Handelwaare ist nie frei von Chlornatrium und Natriumsulfat. Der Gehalt an dem ersteren soll nicht wesentlich über 0,5 Proc. steigen. Von Natriumsulfat wird, da dies zur Erzielung harter Krystalle noth-

[1]) Chem. Z. Rep. 1890, 136.

wendig ist (vgl. Lunge, II, 605) selten unter 1 Proc. vorhanden sein, und kann es bis 2 Proc. steigen. Ein höherer Gehalt an Natriumsulfat ist als unstatthaft zu bezeichnen, um so mehr, als diese Verfälschung bisweilen absichtlich vorgenommen wird. Man kann verlangen, dass eine Krystallsoda, mit Rücksicht anf alle Verunreinigungen, jedenfalls nicht unter 34 Proc. Na_2CO_3 titriren soll; meist wird sie 35 Proc. zeigen, bei verwitterter Waare natürlich mehr. Die Fabrikanten würden gern einen Spielraum bis hinunter auf 32 Proc. haben, der ihnen aber nicht immer bewilligt werden wird.

Die Bestimmung des alkalimetrischen Titers, sowie der Verunreinigungen, geschieht ganz wie bei der kalcinirten Soda.

Gröbere Verunreinigungen, wie Unlösliches, Eisen etc., die früher bei der ziemlich roh fabricirten, gelblichen englischen Krystallsoda häufig vorkamen, werden in guter, weisser, durchscheinender Waare, wie sie heut allgemein ist, nicht anzunehmen sein. Die gelbliche Farbe kann übrigens theilweise von organischen Substanzen herrühren.

Die „chemisch reine Krystallsoda" (Natrium carbon. cryst. chem. pur.) wird wie S. 407 geprüft.

C. Kaustische Soda (Aetznatron).

Das chemisch reine Natriumhydrat wird nur durch Behandlung von Natriummetall mit Wasser erhalten und ist nicht Gegenstand des Grosshandels. Ueber seine Eigenschaften vgl. Lunge's Sodaindustrie II. 71 ff., wo auch die von Honigmann ermittelten Siedpunkte der Natronlaugen angegeben sind.

Die folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Lösungen von reinem Aetznatron bei 15°. Doch muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die technischen Laugen in diesem Falle noch mehr als bei Soda, den Säuren etc. von den Eigenschaften der reinen Substanz abweichen. Eine ausführliche Tabelle über die Veränderung des specifischen Gewichts der Aetznatronlaugen durch die Temperatur findet sich in Lunge's Taschenbuch S. 188—191.

Gehalt von Aetznatronlaugen nach dem specifischen Gewicht bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proc. Na_2O	Proc. NaOH	1 cbm enthält Kilogramm	
					Na_2O	NaOH
1·007	1	1·4	0·47	0·61	4	6
1·014	2	2·8	0·93	1·20	9	12
1·022	3	4·4	1·55	2·00	16	21
1·029	4	5·8	2·10	2·71	22	28
1·036	5	7·2	2·60	3·35	27	35
1·045	6	9·0	3·10	4·00	32	42
1·052	7	10·4	3·60	4·64	38	49
1·060	8	12·0	4·10	5·29	43	56
1·067	9	13·4	4·55	5·87	49	63
1·075	10	15·0	5·08	6·55	55	70
1·083	11	16·6	5·67	7·31	61	79
1·091	12	18·2	6·20	8·00	68	87
1·100	13	20·0	6·73	8·68	74	95
1·108	14	21·6	7·30	9·42	81	104
1·116	15	23·2	7·80	10·06	87	112
1·125	16	25·0	8·50	10·97	96	123
1·134	17	26·8	9·18	11·84	104	134
1·142	18	28·4	9·80	12·64	112	144
1·152	19	30·4	10·50	13·55	121	156
1·162	20	32·4	11·14	14·37	129	167
1·171	21	34·2	11·73	15·13	137	177
1·180	22	36·0	12·33	15·91	146	188
1·190	23	38·0	13·00	16·77	155	200
1·200	24	40·0	13·70	17·67	164	212
1·210	25	42·0	14·40	18·58	174	225
1·220	26	44·0	15·18	19·58	185	239
1·231	27	46·2	15·96	20·59	196	253
1·241	28	48·2	16·76	21·42	208	266
1·252	29	50·4	17·55	22·64	220	283
1·263	30	52·6	18·35	23·67	232	299
1·274	31	54·8	19·23	24·81	245	316
1·285	32	57·0	20·00	25·80	257	332
1·297	33	59·4	20·80	26·83	270	348
1·308	34	61·6	21·55	27·80	282	364
1·320	35	64·0	22·35	28·83	295	381
1·332	36	66·4	23·20	29·93	309	399
1·345	37	69·0	24·20	31·22	326	420
1·357	38	71·4	25·17	32·47	342	441
1·370	39	74·0	26·12	33·69	359	462
1·383	40	76·6	27·10	34·96	375	483
1·397	41	79·4	28·10	36·25	392	506
1·410	42	82·0	29·05	37·47	410	528
1·424	43	84·8	30·08	38·80	428	553
1·438	44	87·6	31·00	39·99	446	575
1·453	45	90·6	32·10	41·41	466	602
1·468	46	93·6	33·20	42·83	487	629
1·483	47	96·6	34·40	44·38	510	658
1·498	48	99·6	35·70	46·15	535	691
1·514	49	102·8	36·90	47·60	559	721
1·530	50	106·0	38·00	49·02	581	750

Die Tabelle von Pickering (J. Chem. Soc. 1895, 545; Lunge's Sodaind. II, 790) weicht von der obigen nicht erheblich ab.

Die Probenahme bei den in eisernen Trommeln verpackten Blöcken von kaustischer Soda ist natürlich nicht nach den im allgemeinen Theile entwickelten Regeln durchzuführen. Man muss beachten, dass der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Theilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Theile repräsentiren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Dadurch haben die Verunreinigungen, besonders Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, so dass die Zusammensetzung eine ungleichmässige wird. Man muss deshalb die Proben für Verkaufszwecke aus den Trommeln an möglichst vielen Stellen entnehmen, am sichersten im noch geschmolzenen Zustande. Für den inneren Fabrikgebrauch schöpft man am besten aus jedem Kessel während des Entleerens drei Proben von oben, von der Mitte und von unten,

giesst sie eine nach der anderen auf eine Platte (wobei sie sich, da sie inzwischen erstarren, später leicht von einander absondern lassen) und benutzt die mittlere Probe vorzugsweise zur Analyse.

Die Muster ziehen selbst in wohlverschlossenen Flaschen leicht an der Oberfläche Feuchtigkeit und Kohlenräure an, was sich durch das Entstehen einer blinden Kruste zeigt. Diese Kruste muss vor dem Abwägen der Proben durch Abkratzen entfernt werden.

Nach Böckmann soll man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches Pulvern der Probe vornehmen, weil, wenn man die einzelnen kleinen Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen wollte, man Differenzen bis zu 1 Proc. des Gesammtresultates bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz konstatiren könne. Aber diese Vorschrift ist nicht zu empfehlen, da trotz aller Eile beim Pulvern durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure erheblich grössere Fehler als 1 Proc. verursacht werden können.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittelung der Gesammtalkalinität und des Aetznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschliesslich Natriumsilikat und Natriumaluminat). Ausserdem kann man Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen werden nur ausnahmsweise und dann nach den bei Rohsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Man löst 50 g der, wie oben beschrieben, durch Abschaben von der äusseren veränderten Kruste befreiten Stückchen des Musters zu einem Liter auf und pipettirt davon einzelne Proben heraus.

1. Der Gesammttiter wird in 50 ccm der Lösung = 2,5 g der Substanz durch $^1/_1$ Normalsäure und Methylorange bestimmt. Das Resultat wird, wie S. 396 angeführt, verschieden ausgerechnet, nämlich in Deutschland auf Proc. Natriumkarbonat, in England nominell auf Proc. Na_2O, in Frankreich auf Grade Descroizilles.

2. Das wirklich als Na OH vorhandene Natron kann man auf verschiedenen Wegen bestimmen, wobei man neben dem Na OH nur auf Karbonat Rücksicht zu nehmen braucht, da die praktisch vorkommenden Mengen von Silikat und Aluminat verschwindend klein sind (ausser im Bodensatz, S. 388).

Die genaueste Methode ist die Bestimmung der Kohlensäure und Austreibung mittels einer stärkeren Säure, entweder gewichtsanalytisch nach Fresenius-Classen oder weit schneller und zuverlässiger nach Lunge und Marchlewski (S. 142).

Fast ebenso genau ist die Titration nach Zusatz von überschüssi-

gem Chlorbaryum und Phenolphtaleïn durch Salzsäure, nach S. 74 u. 371, wobei das Aetznatron direkt gefunden wird.

Nicht ganz so zuverlässig, aber für die tägliche Betriebskontrole wegen der schnellen Ausführung in der Kontrole von No. 1 zu empfehlen ist folgendes Verfahren. Man titrirt 50 ccm obiger Lösung zuerst mit Salzsäure und Phenolphtaleïn, bis die rothe Färbung eben verschwunden ist, was eintritt, wenn das vorhandene Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergegangen ist; hierzu brauche man n ccm. Dann setzt man Methylorange zu und titrirt weiter bis zum Auftreten der Rothfärbung, wobei man im Ganzen m ccm Säure verbraucht; 2 m entspricht dann dem vorhandenen Na_2CO_3, oder n—m dem vorhandenen NaOH.

3. Die Bestimmung von Chlorid, Sulfat und anderen Bestandtheilen erfolgt wie bei Soda, S. 401.

4. Wasser (nach Böckmann). „Aetznatron, so wie es dem analysirenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30 Proc. Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reklamirenden Klienten in schlecht verschlossenen Büchsen etc. eingeschickt werden".

„Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme in Folge Bildung von Karbonat sehr leicht, ja fast regelmässig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, konstatiren".

„Ich verfahre deshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Salzes (S. 345). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muss hierbei — im Gegensatze zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlensäure-Absorption zu verhindern. Man lässt den Kolben schliesslich sammt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück."

Kaustisches Sodasalz (Sels caustiques, Kasseler Soda) wird genau wie kaustische Soda untersucht.

D. Bikarbonat.

Das Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$, enthält 36,90 Proc. Na_2O, 52,38 Proc. CO_2 und 10,71 Proc. H_2O. Es reagirt im ganz reinen Zustande, d. h. mit Kohlensäure vollständig gesättigt, gegenüber Lackmus

alkalisch, gegenüber Phenolphtaleïn nach früherer Annahme neutral, röthet dies jedoch nach Küster (Zsch. anorg. Ch. 13, 143) in verdünnter Lösung in Folge von Hydrolyse. Siemens (Fischer's Jahresb. 1897, 455) bestätigt, dass selbst das reinste Bikarbonat Phenolphtaleïn röthet. Ueber seine Löslichkeit etc. vergl. Lunge, Sodaind. II, 47.

Beim Lagern des Pulvers an der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher, viel schneller bei etwas höherer Temperatur an Kohlensäure. Ebenso geben seine wässrigen Lösungen sehr schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas CO_2 ab und enthalten dann merkliche Mengen von Monokarbonat.

Das käufliche Bikarbonat ist sehr selten ganz frei von Monokarbonat, soll aber nur eine sehr geringe Menge davon enthalten. Es soll sich völlig klar in Wasser lösen und nur eine spurenweise Reaktion auf Chlorid und Sulfat zeigen. Früher kam (in dem nach Deacon und Hurter direkt aus Leblancsodalaugen fabricirten) öfters Thiosulfat im Bikarbonat vor. Aus dem beim Ammoniakverfahren gewonnenen Bikarbonat kommt ein wenig Ammoniak (Karbonat oder Chlorid) vor: Ein so hoher wie der von Lehmann (Chem. Ind. 1887, 88) gefundene Gehalt, nämlich 2,6 Proc. Ammoniumkarbonat, dürfte heut nicht mehr auftreten; schon ein viel kleinerer Gehalt an Ammoniak würde sich durch den Geruch verrathen.

Selbstverständlich darf Bikarbonat, das ja zumeist für medicinische Zwecke oder zum Brotbacken etc. gebraucht wird, keine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Mengen von Metallverbindungen enthalten.

Die qualitative Prüfung des Bikarbonats erstreckt sich zunächst auf die Reaktionen auf Chlorid und Sulfat, die nur ganz unbedeutend sein sollen, ebenso Ammoniak etc. Thiosulfat weist Mylius (Fischer's Jahresb. 1886, 282) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink nach, wo dann H_2S entsteht und durch Bleipapier nachgewiesen wird. Wenig genau sind die Reaktionen von Salzer (Chem Ind. 1887, 27): Zusatz eines Tropfens Jodlösung zu der kalt gesättigten Lösung, welche bei Anwesenheit von $Na_2S_2O_3$ das Jod entfärbt, und von Lüttge (Chem. Zeitsch. Rep. 1889, 305): Zusatz von Baryumnitratlösung zu der mit Salzsäure übersättigten Lösung. Nach Musset (Zsch. angew. Ch. 1890, 311) verursacht die geringste Menge von Tiosulfat beim Verreiben von 5 g Bikarbonat mit 0,1 g Kalomel und zwei Tropfen Wasser eine Graufärbung von HgS.

Rhodansalz will Utescher (Apoth. Z. 1888, 610) durch Ausschütteln einer grösseren Menge Bikarbonat mit Wasser in der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid nachweisen.

Für die qualitative Nachweisung von Monokarbonat im Bikarbonat

kennt man mehrere Methoden. Diejenigen (recht zahlreichen), welche auf der Röthung von Phenolphtaleïn beruhen, müssen nach der Beobachtung von Küster (s. o.) unrichtig sein; sie werden daher hier nicht berücksichtigt. Die gewöhnliche Prüfung ist die mit Quecksilberchlorid; eine Lösung von Bikarbonat in 15 Th. Wasser darf mit einer Lösung von Sublimat in 2 Th. Wasser erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung geben, welche allmählich braun wird. Aber diese Probe ist keinesfalls zuverlässig, ebenso wie alle anderen qualitativen Proben auf Monokarbonat; sicher ist nur eine quantitative Prüfung.

Ganz unzuverlässig ist die Nachweisung des Monokarbonats durch Magnesiumsulfat. Besser soll nach Leys (Ch. Cbt. 1898, I, 752) die Reaktion mit gesättigter Calciumsulfatlösung sein, die mit Na_2CO_3 einen Niederschlag von amorphem $CaCO_3$ giebt, der von dem krystallinischen $CaSO_4$ leicht zu unterscheiden sei.

Kubli (ebend. 1898, II, 641) will zu dieser Nachweisung salzsaures Chinin anwenden, das durch Bikarbonat, welches nicht mehr als 2 Proc. Monokarbonat enthält, nicht gefällt werde.

Die quantitative Analyse des Bikarbonats erstreckt sich auf einen Gehalt an nutzbarem Natron (den alkalimetrischen Titer) und an Kohlensäure. Eigentlich genügt schon die letztere Bestimmung für sich.

Die Bestimmung der Gesammtkohlensäure durch Austreibung und Gewichtsverlust in den bekannten Apparaten ist entschieden zu wenig genau. Zuverlässige Resultate bekommt man nur durch direkte Bestimmung der Kohlensäure, entweder gewichtsanalytisch durch Absorption in Natronkalk u. dgl. oder gasvolumetrisch nach Lunge und Marchlewski (vgl. S. 142).

Man kann ferner die S. 375 beschriebene Chlorbaryummethode anwenden, muss aber, da dies eine vorgängige Lösung erfordert, einen Verlust von Kohlensäure bei dieser Operation vermeiden.

Nach Böckmann werden von den bikarbonathaltigen Sodamustern je 5,00 g in einem kleinen Becherglase abgewogen. Bei Betriebsanalysen kann man dies Abwägen gut auf einer noch etwa 0,02 g anzeigenden Wage vornehmen. Die abgewogene Menge wird in einem grossen, 900 bis 1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtes und dann wieder abgekühltes destillirtes Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln gelöst, wobei man mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen der auf dem Boden des Becherglases noch ungelösten Soda durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmaassregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus nothwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bikarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist

es kälter, so löst sich die bikarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bikarbonates ein.

Eine ähnliche Vorschrift findet sich in der von Lunge (Chem. Ind. 1897, 169) geprüften und veröffentlichten Methode von Sundström, welche sehr schnelles Arbeiten gestattet, aber doch nur für Betriebskontrole genügend scharfe Resultate giebt. Sie beruht auf folgenden Thatsachen. Wenn man zu einer Lösung, welche Natriumbikarbonat enthält, eine Lösung von Aetznatron setzt, so wird die Reaktion:

$$Na\,H\,CO_3 + Na\,O\,H = Na_2\,CO_3 + H_2\,O$$

eintreten. Sobald nun sämmtliches Bikarbonat in normales Karbonat umgesetzt ist, wird der Zusatz eines einzigen Tropfens der Aetznatronlösung die Wirkung haben, dass das Gemisch mit Silbernitratlösung eine braune Fällung giebt, und diesen Punkt kann man durch eine Tüpfelreaktion ermitteln. Man wird also auf diesem Wege die Bikarbonat-Kohlensäure ermittelt haben; bestimmt man noch in einer anderen Probe das Gesammtalkali durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange, so besitzt man alle erforderlichen Versuchsdaten.

Um richtige Ergebnisse mit diesem Verfahren zu erhalten, müssen gewisse Punkte beobachtet werden. Statt einer Lösung von reinem Aetznatron, die ja kaum ganz frei von Kohlensäure erhalten werden kann, benutzt man nach Sundström eine solche, aus der alles Karbonat durch Baryumsalz entfernt ist, und welche noch einen Ueberschuss von Aetzbaryt enthält; man bekommt damit eine erheblich schärfere Endreaktion. Die Alkalilösung wird wie folgt dargestellt. Man bereitet aus käuflichem reinen Aetznatron eine Lösung von 20° B., fällt das Karbonat mit Chlorbaryum aus, dekantirt, sättigt die klare Lösung annähernd mit Barythydrat und verdünnt auf $^1/_4$ Normalstärke. Die Bestimmung des Gehaltes erfolgt durch Titriren mit Normalsalzsäure in der Kälte, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Von dem zu prüfenden Bikarbonat werden zwei Proben von je 4,200 g abgewogen. In der einen derselben wird das Gesammtnatron durch Titriren mit Normalsalzsäure und Methylorange bestimmt. Die andere Probe wird nach Sundström trocken in eine Porzellanschale von 250 ccm gebracht[1]); dazu setzt man ohne Umrühren 100 ccm Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20°, dann sofort die annähernd genügende Menge der wie oben bereiteten Normalalkalilauge, also, wenn man z. B. sicher ist, dass das Bikarbonat mindestens 96 proc.

[1]) Nach Lunge weit besser in ein Becherglas, in dem man ungelöste Körner leichter wahrnimmt.

sein wird, 48 ccm, sonst vielleicht 47 ccm. Erst dann wird bis zur Auflösung umgerührt, was etwa eine Minute erfordern wird, und nun setzt man nach und nach mehr Normalalkalilauge zu, anfangs 0,5 ccm, später nur 0,2 ccm, dann Tropfen für Tropfen. Nach jedem dieser Zusätze bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer starken (20—25 proc.) Silbernitratlösung auf einer Unterlage von weissem Porzellan zusammen und wartet ein wenig. Die Tropfen auf der Porzellanplatte werden nach einiger Zeit immer braun, aber das Ende ist erst erreicht, wenn augenblicklich ein brauner Fleck erscheint, sowie der mit der Lösung befeuchtete Glasstab die Silbernitratlösung berührt, was sich auf der weissen Wolke von Ag Cl Al gut abhebt.

(Am Schlusse muss nach Lunge der Zusatz von Normallauge sehr langsam und unter tüchtigem Umrühren erfolgen, sonst tritt die Tüpfelreaktion zu früh ein. Wenn man glaubt, dass man zu Ende sei, muss man doch noch eine bis zwei Minuten recht gut umrühren; dann muss beim Tüpfeln auf Silbernitrat der braune Fleck augenblicklich wieder erscheinen. Falls er etwas auf sich warten lässt, muss man doch wieder 1—2 Tropfen Normallauge zusetzen und wieder wie oben verfahren.)

Man erfährt nun den Procentgehalt an $NaHCO_3$ durch einfache Multiplikation der verwendeten ccm von Normalalkalilauge mit 2; denjenigen an Na_2CO_3 erfährt man durch Abziehen der verbrauchten Menge von Alkalilauge von der für die erste Probe verbrauchten Normalsäure und Multiplikation der Differenz mit $\frac{53}{42}$, wie es folgendes Beispiel zeigt:

4,2 g Bikarbonat brauchen mit Methylorange

49,9 ccm	Normalsäure
47,7	Normalalkali
0,2	

Demnach hätten wir gefunden:

$NaHCO_3 = 2 \times 49{,}7 =$	99,40
$Na_2CO_3 = 0{,}2 \times \frac{53}{42}$	0,25
Na Cl war nicht vorhanden	0
Differenz	0,35
	100,00

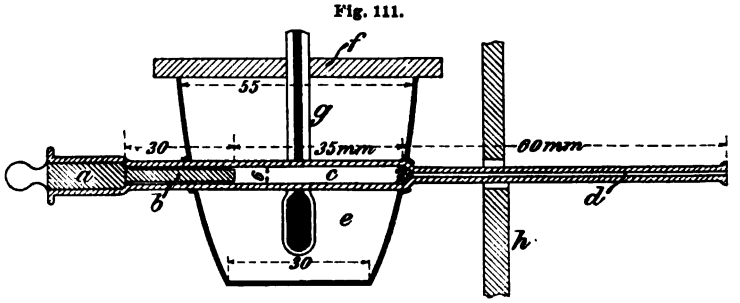
Bei einiger Uebung kann man zwei solcher Bestimmungen in einer Viertelstunde machen. Auch in calcinirter Soda kann man auf diesem Wege das Bikarbonat bestimmen, doch nur, wenn sie ganz frei von Calciumverbindungen ($CaCO_3$ oder $CaSO_4$) ist, da diese schon bei $1/4$ Proc. die Resultate in unerklärlicher Weise beeinflussen. In käuf-

lichem Bikarbonat dürfen aber ohnehin unbedingt keine Calciumsalze vorkommen, weshalb also die beschriebene Methode hier immer anwendbar ist.

Die Gesammtkohlensäure, nach irgend einer Methode bestimmt, soll mindestens 50 % betragen (Theorie 52,38 %). Am sichersten ist die direkte Bestimmung der Bikarbonat-Kohlensäure für sich allein, wofür Lunge (Zschr. angew. Ch. 1897, 522) ein ebenso leicht und schnell auszuführendes, wie genaues Verfahren angegeben hat Diese Methode beruht einfach darauf, die Substanz auf bestimmte Temperatur zu erhitzen und die ausgetriebene Kohlensäure gasvolumetrisch zu bestimmen, was allerdings nur bei festem Bikarbonat, nicht bei Lösungen, angeht, aber bei ersterem nach den gegebenen Nachweisen ausserordentlich genaue Resultate giebt.

Hierzu dient der in Fig. 111 gezeigte Apparat, der mit einem „Kugelnitrometer“ (S. 127) oder besser mit einem „Gasvolumeter“ (S. 130)

Fig. 111.



verbunden gedacht ist, aber ebensogut mit jedem anderen guten Apparate zum Messen oder Wägen von Kohlensäure verbunden werden kann.

Ein Glasrohr von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite ist an einem Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen *a*, am anderen Ende durch eine 60 mm lange Kapillare *d* abgeschlossen. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort; es bleibt also noch eine freie Länge von 35 mm Länge auf 6 mm Durchmesser, welche nach der Kapillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum fasst ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumbikarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Waare etwas über 110 ccm Kohlensäure von 0° und 760 mm abgiebt, also ein Volumen, welches sich gut zur Ablesung in dem bekannten „Universal-Gasvolumeter“ eignet, dessen Theilung von 1—30 und von 100—140 ccm geht, während der Raum von 30—100 ccm durch eine Kugel eingenommen ist. Sollte dieser Hohlraum bei einem beliebigen Instrumente etwas zu klein oder

zu gross ausgefallen sein, so kann man sich durch Abfeilen des Stopfens *b* im ersten, oder durch Einstopfen von etwas mehr Glaswolle im zweiten Falle helfen.

Der Zweck der nicht eingeschliffenen Verlängerung des Stopfens *a*, also des Stabes *b*, ist der, dass man den Hohlraum *c* gut erbitzen kann, ohne ein Springen an der (dafür bekanntlich sehr empfindlichen) Schliffstelle *a* befürchten zu müssen; sowie der, dass man den (ausserhalb des Luftbades befindlichen) Schliff *a* ohne jeden Anstand mittels Vaselin oder anderen Hahnfettes luftdicht halten kann.

Zur Erhitzung dient das Luftbad *e*, hergestellt aus einem Eisentiegelchen, in dem auf zwei gegenüberliegenden Seiten entsprechende Löcher gebohrt sind, bedeckt mit der Asbestplatte *f*, durch die das Thermometer *g* hindurchgeht. Auf die Kapillare *d* steckt man die Asbestplatte *h*, welche bis unter die Flamme des den Tiegel *e* heizenden Brenners herabreicht und das Gasvolumeter vor einseitiger Erhitzung schützt. Natürlich wartet man trotzdem nach jeder Operation mindestens 10 Minuten, ehe man einstellt und abliest.

Die Operation ist äusserst einfach. Man wägt das Röhrchen leer, füllt das Bikarbonat ein, sorgt durch einen Kautschukwischer oder dergleichen dafür, dass keine Substanz an den Wänden des von dem Stopfen *a b* eingenommenen Raumes hängen bleibt, setzt den mit ein wenig Vaselin u. dgl. bestrichenen Stopfen dicht ein, wägt wieder, steckt das Rohr in das Luftbad in der in der Figur gezeigten Art, also so, dass die Substanz vollständig zur Erhitzung kommt, und verbindet die Kapillare mit der Seitenkapillare des Gasvolumeters. Man evakuirt den kleinen schädlichen Raum zwei- oder dreimal durch Senken des „Niveaurohrs“ bis zum Eintritt der Barometerleere im Messrohr. Abschluss gegen die Kapillare und Ausstossen der Luft im Messrohr unter Hebung des Niveaurohrs. Drei solcher Evakuirungen lassen sich in einer Minute ausführen. Nun stellt man das Niveaurohr wieder tief und erhitzt das Luftbad mit einer mässig grossen Flamme, bis das Thermometer 260 bis 270° erreicht hat, was durchschnittlich 7 Minuten dauert. Die Erhitzung wird noch 3 Minuten fortgesetzt, worauf man den Hahn des Messrohres nach der Kapillare zu abschliesst, etwa 10 Minuten zur Ausgleichung der Temperatur wartet, das Niveaurohr und Reduktionsrohr in bekannter Weise so einstellt, dass die Reduktion auf 0° und 760 mm im trockenen Zustande geschieht, und das Gasvolum im Messrohr abliest. Das Reduktionsrohr muss auf feuchtes Gas eingestellt sein, da ja hier immer ein solches entsteht; die Verdichtung von flüssigem Wasser ist jedoch stets so minimal, dass sie auf die Ablesung keinerlei Einfluss ausübt. Man kann nun schon aus dem abgelesenen Gasvolum die Bikarbonatkohlensäure sofort berechnen, da nach 3maliger Evakuirung des

ohnehin sehr kleinen schädlichen Raumes keine messbare Luftmenge vorhanden ist. Lunge zieht es aber vor, nach der Ablesung das Gas noch in das Orsat-Rohr überzutreiben, um sich zu überzogen, ob es ganz vollständig von der Kalilauge absorbirt werde, was auch jedesmal zutraf. 1 ccm trockenes CO_2-Gas von 0° und 760 mm Druck wiegt bekanntlich 1,96633 mg, und dies entspricht (C = 16, H = 1,008, C = 12,01, Na = 23,05) 7,5124 mg $NaHCO_3$. Mit dieser Zahl multiplicirt man die gefundenen ccm und dividirt durch das angewendete Gewicht der Substanz, um den Procentgehalt derselben an wirklichem Natriumbikarbonat zu erfahren. Will man daneben auch das als normales Natriumkarbonat Vorhandene erfahren, so bestimmt man in einer anderweitigen Probe entweder den alkalimetrischen Gehalt durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange, oder aber die Gesammtkohlensäure durch Zersetzung mit Salzsäure; in diesem Falle zieht man von der Gesammtkohlensäure die doppelte Menge der Bikarbonatkohlensäure ab und verrechnet den Rest auf normales Karbonat.

Man könnte auch, um eine Wägung zu ersparen, den im Röhrchen gebliebenen Rückstand herausspülen und titriren, aber dabei kann doch eher ein kleiner Verlust eintreten, als beim direkten Abwägen einer neuen Substanzmenge. Uebrigens ist es meist garnicht nöthig, diese Operation vorzunehmen.

Die Industrie des Chlors.

Von

Prof. Dr. **Lunge**, Zürich.

A. Ausgangsmaterialien.

Für kleinere Verhältnisse und zum Ersatz des beim Weldon-Verfahren verloren gehenden Mangans wird zur Entwickelung des Chlors neben der Salzsäure (deren Prüfung S. 356 ff. beschrieben ist) der natürliche Braunstein benutzt. Das Deacon-Verfahren hat kein anderes Ausgangsmaterial als die Salzsäure selbst, und ebenso wird bei den elektrolytischen Verfahren ausser dem Chlornatrium oder dem Chlorkalium kein chemisches Reagens zur Abscheidung des Chlors gebraucht.

Für die Regeneration des Mangandioxyds beim Weldon-Verfahren braucht man Aetzkalk bezw. die daraus dargestellte Kalkmilch. Der Aetzkalk wird häufig in den Fabriken selbst aus Kalkstein dargestellt, der für diesen Zweck besondere Eigenschaften haben muss. Für die Chlorkalkfabrikation dient dann ebenfalls Aetzkalk bezw. gelöschter Kalk; beide, bezw. Kalkmilch, auch für die Fabrikation von chlorsaurem Kali. Für letzteres brauchen wir auch Chlorkalium, dessen Prüfung in dem Abschnitt „Kalisalze“ beschrieben wird.

Im vorliegenden Abschnitt behandeln wir also nur Braunstein, Aetzkalk, gelöschten Kalk und Kalkmilch.

I. Braunstein.

Der Braunstein ist mehr oder weniger verunreinigtes Mangandioxyd, bestehend aus verschiedenen Erzen, über deren Beschreibung, Vorkommen u. s. w. man Lunge's Sodaindustrie III, 241 ff. vergleichen möge.

Die technische Prüfung des Braunsteins für die Chlorindustrie beschränkt sich auf Bestimmung der Feuchtigkeit, des aktiven Sauerstoffs, der Kohlensäure und der zu seiner Zersetzung nöthigen Salzsäure.

1. Feuchtigkeit. Nach Fresenius geht das hygroskopische Wasser aus dem Braunstein erst bei 120° fort (bei höherer Temperatur

auch ein Theil des chemisch gebundenen). Die deshalb von ihm vorgeschriebene Art der Trocknung ist jedoch, namentlich seit Zurücktreten des deutschen Braunsteins, nicht im Grosshandel angenommen worden; vielmehr trocknet man bei 100° wie folgt:

Von dem feinst zerriebenen Braunstein vertheilt man eine grössere Menge auf einem grossen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz direkt auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtskonstanz zu versichern.

2. Aktiver Sauerstoff, stets ausgedrückt in Gewichtsprocenten von Mangandioxyd. Dies ist aller der Sauerstoff, der über den Oxydulsauerstoff Mn O hinausgeht und der daher mit Salzsäure Chlor entwickelt. 1 Th. aktiver Sauerstoff = 5,438 Th. MnO_2.

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung desselben werden heut nur wenige angewendet. Ganz ausser Gebrauch ist diejenige von Gay-Lussac: Entwickelung des aktiven Sauerstoffs durch Kochen des Braunsteins mit koncentrirter Schwefelsäure und Messung im Gaszustande. Früher sehr allgemein, heut aber nur wenig angewendet, ist die von Berthier und Thompson angegebene, von Fresenius und Will verbesserte Oxalsäuremethode, beruhend auf der Reaktion: $MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$. Der Braunstein wird mit konc. Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt, das Kohlensäuregas, ehe es entweichen kann, seiner Feuchtigkeit beraubt und aus dem Gewichtsverluste, der trockenen CO_2 entsprechend, auf das vorhandene MnO_2 geschlossen. Die ursprünglich im Braunstein vorhandene Kohlensäure muss natürlich berücksichtigt werden. Diese Methode theilt die (heut für weit grösser, als früher angenommen, erkannte) Ungenauigkeit aller derer, welche auf Gewichtsunterschieden ziemlich schwerer Apparate beruhen, hat aber auch noch andere Fehlerquellen, vor allem die schwere Aufschliessbarkeit mancher Braunsteine. Eine Abänderung derselben, bestehend in direkter Wägung der CO_2 nach Absorption in Natronkalk, hilft dem nur theilweise ab.

Bessere Resultate giebt die titrimetrische Benutzung derselben Reaktion, nämlich Zurücktitrirung der nicht verbrauchten Oxalsäure mit Chamäleon; aber auch diese Methode hat in der Fabrikpraxis keine weitere Verbreitung gefunden, und sei deshalb nur auf Lunge's Sodaindustrie III, 247 verwiesen.

Dieselbe Hinweisung sei für die Bunsen'sche Methode gegeben: Kochen mit koncentrirter Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Thio-

sulfatlösung. Principiell sollte diese Methode die beste sein, schon darum, weil sie am meisten der technischen Verwendung des Braunsteins entspricht; aber sie giebt nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaassregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate und wird daher, obwohl ihre Handhabung durch bequeme Apparate erleichtert worden ist, heutzutage in den Fabriken und Handelslaboratorien wohl nur sehr wenig benutzt.

Am gebräuchlichsten ist die Eisenvitriol-Methode von Levol und Poggiale, welche in der ihr von Lunge gegebenen Form für den Grosshandel als maassgebend angenommen worden ist, da sie, bei grosser Bequemlichkeit, durchaus genaue und auch in verschiedenen Händen übereinstimmende Resultate giebt. Sie wird wie folgt ausgeführt:

Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in den mit Bunsen'schem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben (Fig. 112), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm koncentrirter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. S. 97) an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschliesst den Kolben mit seinem Ventilkorke und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muss das Ventil gut schliessen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jeder Kubikcentimeter 0,02175 g oder 2 Proc. MnO_2.

Fig. 112.

Eine andere, zur Kontrole der vorigen sehr brauchbare und durch ihre ungemein schnelle Ausführbarkeit ausgezeichnete Methode ist die gasvolumetrische Bestimmung des Mangandioxyds durch Wasserstoffsuperoxyd nach Lunge[1]). Die hierbei benutzte Reak-

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 1872; Z. angew. Ch. 1890, 8. A. Baumann hat diese Methode nochmals beschrieben (ebend. 1890, 75), aber ohne das mindeste wirklich Neue hinzuzufügen; denn dass man das entwickelte Sauerstoffgas nicht grade blos in einem Nitrometer oder Gasvolumeter, sondern auch in einem Azotometer oder in einem beliebigen anderen Gasmessapparate auffangen kann, versteht sich doch von selbst. Vgl. auch Lunge's Sodaind. III, 249.

tion ist: $Mn O_2 + H_2 O_2 + H_2 SO_4 = Mn SO_4 + 2 H_2 O + O_2$. Es wird also, bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, genau die doppelte Menge von Sauerstoff entwickelt, als dem „aktiven" Sauerstoff des Braunsteins entspricht. Jedes ccm des entwickelten Sauerstoffs, auf 0° und 760 mm reducirt, entspricht 0,003897 $Mn O_2$. Will man die Rechnung ersparen, so wägt man, bei kleinen „Nitrometern", 0,1948 g Braunstein ab, wo dann jedes ccm des Gases = 2 Proc. $Mn O_2$; bei grösseren Instrumenten wägt man 0,3897 g ab, und ist dann jedes ccm Gas = 1 Proc. $Mn O_2$.

Die Operation wird im „Nitrometer mit Anhängefläschchen", wie S. 128 beschrieben, ausgeführt, wobei man das Gasvolumen dann, wie S. 129 bemerkt, auf 0°, 760 mm und Trockenheitszustand reduciren muss. Bequemer ist die Anwendung des „Gasvolumeters", S. 130, bei dem diese Reduktion auf mechanischem Wege ausgeführt, also alle und jede Rechnung erspart wird.

Zu erwähnen sind für diesen speciellen Fall nur folgende Einzelheiten: Der Braunstein muss äusserst fein gepulvert sein, damit er sich vollständig zersetzt. Die abgewogene Menge wird in den äusseren Raum des Anhängefläschchens geschüttet, ohne dass etwas in das am Boden angeschmolzene innere Gefäss gelangen darf; dazu kommen einige ccm verdünnte Schwefelsäure, um die Karbonate zu zersetzen. Dann giesst man in das innere Gefäss eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd, setzt den am Nitrometerhahn hängenden Kautschukstopfen dicht auf und gleicht den dadurch im Fläschchen entstandenen Druck durch Lüften des Hahnes wieder aus, so dass das Quecksilber wieder auf den Nullpunkt kommt. Beim Aufsetzen des Stopfens und beim späteren Schütteln hält man das Fläschchen immer nur am Halse, um Erwärmung durch die Hand zu verhüten; noch sicherer geschieht dies, wenn man das Fläschchen vor und nach der Operation in einem mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Gefässe einige Minuten stehen lässt. Nach der Einstellung des Quecksilbers auf 0° neigt man das Fläschchen, so dass das Wasserstoffsuperoxyd aus dem inneren Rohre auf den Braunstein fliesst, und schüttelt, aber nur zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die unlöslichen Körper des Braunsteins spontan Sauerstoff entwickelt werden kann. Längeres Warten oder Schütteln nützt doch nichts; wenn in Folge zu unvollkommenen Pulverns der Braunstein nicht gleich vollständig zersetzt wird, was sich durch schwarze Stellen in dem sonst hellfarbigen Silikatrückstande zeigt, so hilft dem auch langes Schütteln nicht ab, während dadurch spontane Sauerstoffentwickelung befördert wird. Man muss also nur ganz kurze Zeit schütteln und sofort nach Ausgleich der Temperatur die Quecksilberniveaus einstellen und ablesen.

Das Gas kann in diesem Falle als ein mit Feuchtigkeit gesättigtes betrachtet werden, muss also mit einem „feuchten Reduktionsrohre“ (S. 132) reducirt werden, oder, falls das Instrument ein trocknes Reduktionsrohr besitzt, in der S. 133 beschriebenen Weise behandelt werden, um die Reduktion in richtiger Weise zu bewerkstelligen.

A. Baumann, der diese Methode ebenfalls, aber mit einem Azotometer (S. 116; vgl. S. 423 Anm.) anwendet, will die Umrechnung des Gasvolums auf 0° und 760 mm dadurch vermeiden, dass er jedesmal eine der Temperatur und dem Barometerstande entsprechende Menge von Braunstein abwägt, wofür er eine Tabelle (Z. ang. Ch. 1890, 78) berechnet hat. Wir verzichten auf deren Abdruck, da Baumann auf Lunge's Einwurf (ebend. S. 136), diese Tabelle verursache bei irgend welcher Aenderung der Temperatur zwischen der Einwage und der Analyse Irrthümer (für 1° C. schon 0,4 Proc.), antwortet, er habe sich derselben bei seinen eigenen Versuchen gar nicht bedient (ebend. 1891, S. 337, Sp. 2, Z. 3).

Auf dieselbe Reaktion hat A. Baumann (a. a. O. 1890, 72) auch eine Titrirmethode gegründet; man lässt den Braunstein auf überschüssiges, auf Chamäleon gestelltes H_2O_2 wirken und titrirt diesen Ueberschuss mit Chamäleon zurück. Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, dass die Mischung etwa ihr gleiches Volumen Chamäleon zersetzen kann. Für die Analyse wägt man 0,4 bis 1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und lässt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zufliessen. Man lässt unter mehrmaligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen und titrirt hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Chamäleon zurück. Hat man 5—10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titriren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämmtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titrirt werden. Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titriren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und lässt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach $^1/_2$stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein doppeltes Filter, titrirt 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten ccm mit der Berechnung wie oben.

3. Kohlensäure. Ihre Bestimmung ist wichtig, weil durch die Kohlensäure das Chlor in für die Chlorkalkdarstellung sehr schädlicher

Weise verunreinigt wird. Spuren davon erkennt man nach Lunge, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämmtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen.

Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder gewichtsanalytisch durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen in Natronkalk oder besser und schneller gasvolumetrisch nach S. 142. Mehr als 1 Proc. CO_2 soll in gutem Braunstein nicht vorkommen.

4. Bestimmung der zur Zersetzung nöthigen Salzsäure. Man löst in einem Kolben mit Rückflusskühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, deren Gehalt durch Titriren ermittelt wurde, unter Anwendung von Wärme. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rothbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

II. Kalkstein.

Ueber die für Chlorkalkbereitung best taugliche Beschaffenheit des Kalksteins vgl. Lunge's Sodaind. III, 386. Für den Weldonprocess gilt ziemlich dasselbe. In beiden Fällen kommt viel auf das Freisein von Magnesia an. Die technische Prüfung geschieht wie folgt:

1. Unlösliches. 1 g wird mit Salzsäure behandelt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von organischer Substanz wägt man das bei 100° getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Substanz.

2. Kalk. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure und titrirt mit Normalnatronlauge zurück. Die von dieser verbrauchten ccm werden von 25 abgezogen. Der Rest multiplicirt mit 2,8 giebt den Procentgehalt von Ca O, oder multiplicirt mit 2,5 den Procentgehalt von $Ca\,CO_3$, wobei aber Mg O mit als Ca O gerechnet ist, was bei den für Soda- und Chlorkalkfabrikation in Verwendung kommenden Kalksteinen zulässig ist, da sie sehr wenig Mg O enthalten sollen.

Aus demselben Grunde kann man auch den Kalkgehalt durch Bestimmung der Kohlensäure hinreichend genau ermitteln, am schnellsten

und zugleich am genauesten gasvolumetrisch nach S. 142. Wenn man 0,4468 g des Musters abwägt, so entspricht jedes ccm auf 0° und 760 mm reducirtes Kohlensäuregas immer 1 Proc. $CaCO_3$.

Bei Kalksteinen, welche erheblichere Mengen von Sesquioxyden enthalten, müsste man diese erst durch Ammoniak (vollständig kohlensäurefrei zu machen!) ausfällen und dann den Kalk als Oxalat fällen, wobei bekanntlich bei genaueren Arbeiten die Niederschläge immer wieder aufgelöst und nochmals gefällt werden müssen. Man erspart sich dies nach Passon (Zsch. angew. Ch. 1898, 776), wenn man die saure Lösung der Substanz mit Phenolphtaleïn versetzt, so viel Ammoniak hinzufügt, dass neben dem entstehenden Niederschlag deutliche Rothfärbung eintritt, dann durch 10proc. Citronensäurelösung die alte Farbe wieder herstellt und zugleich den Niederschlag mit auflöst, noch weitere 10 ccm Citronensäurelösung zufügt, mit Wasser verdünnt und in der siedenden Flüssigkeit den Kalk durch Ammoniumoxalat ausfällt, wobei Fe, Al, Mg und H_3PO_4 nicht störend einwirken.

3. Magnesia wird meist nur bei dem für Braunstein-Regenerirung oder Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g des Kalksteins in Salzsäure, fällt den Kalk mit NH_3 und oxalsaurem Ammon und bestimmt die Magnesia im Filtrat durch Fällen mit phosphorsaurem Natron.

4. Eisen wird meist nur bei dem für Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g in Salzsäure auf, reducirt die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung zu und titrirt mit Chamäleon. Vgl. S. 99.

III. Kalk.

a) Gebrannter Kalk.

1. Bestimmung des freien CaO. Man wägt 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters des Aetzkalks ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettirt unter Umschütteln 100 ccm heraus, lässt diese in einen Halbliterkolben fliessen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalte 25 ccm (= 1 g Aetzkalk) zur Untersuchung. Man setzt hierzu ein wenig einer alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn und titrirt mit Normalsalzsäure, bis die Rosafarbe verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freier Kalk gesättigt, aber $CaCO_3$ noch nicht angegriffen ist. Jedes ccm der Normalsalzsäure = 0,028 g CaO. Man muss diese Operation langsam und unter gutem Umschütteln vornehmen, vgl. S. 74. Dann, aber nur in diesem Falle, giebt sie sehr genaue Resultate.

2. Bestimmung der Kohlensäure. Man titrirt CaO und $CaCO_3$ zusammen durch Auflösen in Normalsalzsäure und Zurücktitriren

mit Normalnatron; durch Abziehen der nach No. 1 bestimmten Menge von Ca O erhält man die Menge des $CaCO_3$. Für ganz genaue Bestimmungen treibt man die CO_2 durch Salzsäure aus und bestimmt wie nach S. 142.

b) Gelöschter Kalk.

1. Wasser. Man wägt aus einem verschlossenen Wiegeröhrchen ca. 1 g ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rothglut, lässt im Exsikkator erkalten und wägt zurück; der Gewichtsverlust ist = Wasser + Kohlensäure.

2. Kohlensäure wird wie oben (a No. 2) bestimmt.

3. Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk auf aräometrischem Wege nach Blattner (Dingl. Journ. 250, 464). Bei dünner Kalkmilch liest man schnell ab, damit der Kalk sich nicht absetzt. Bei dicker Kalkmilch, für welche man keinen zu engen Cylinder anwenden darf, steckt man das Aräometer leicht hinein und dreht den Cylinder langsam auf dem Tische herum, so dass er schwache Erschütterungen erleidet, bis die Spindel nicht mehr weiter einsinkt. Die Tabelle gilt für 15°.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g
1	1007	7·5	16	1125	159
2	1014	16·5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

B. Betriebskontrole.

I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins.

Hierbei beschränkt sich die Kontrole auf die Untersuchung der sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern auf ihren Gehalt an freier Säure. Zu diesem Zwecke titrirt man sie einfach mit Normalnatronlange und nimmt als Endpunkt der Reaktion das Auftreten von

sich beim Umschütteln nicht auflösenden Flocken im Eisenhydroxyd an. Gute Endlaugen können bei indirekter Heizung des Chlorentwicklers bis auf 5 Proc. H Cl herunterkommen; meist zeigen sie 6 Proc. und darüber, namentlich bei Heizung mit offenem Dampfe.

II. Weldon-Verfahren[1]).

Die bei diesem Verfahren entstehenden Laugen werden wie folgt geprüft:

Die Endlauge aus den Chlorentwicklern wird auf freie Säure wie diejenige von natürlichem Braunstein geprüft, soll aber höchstens 1 Proc. H Cl enthalten. Zuweilen untersucht man sie auf ihren Mangangehalt nach demselben Verfahren wie den Weldon-Schlamm (s. u.).

Die neutralisirte bezw. geklärte Lauge wird auf ihre Neutralität gegen Lackmus und äusserliche Klarheit geprüft, ferner auf ihren Gehalt an Chlorcalcium durch Fällung mit Oxalsäure aus essigsaurer Lösung; vgl. Lunge, Sodaind. III, 310.

Während der Oxydation selbst muss man öfters den Schlamm in der unten beschriebenen Weise untersuchen, um den Gang der Arbeit zu kontroliren; vgl. Lunge, Sodaind. III, 314.

Die vom verdickten Manganschlamm ablaufende Chlorcalciumlauge wird auf Freisein von mechanisch mitgeführtem Manganschlamm geprüft.

Der Abfallschlamm aus den Klärgefässen bezw. den Filterpressen soll auf Mangan (gelöstes und gefälltes) geprüft werden.

Die für den Weldonprocess bestimmte Salzsäure soll so wenig Schwefelsäure wie möglich enthalten.

Untersuchung des Weldonschlamms.

1. Bestimmung des MnO_2 im Weldon-Schlamm. Man bestimmt den Werth einer sauren Eisenlösung (100 g krystallisirter Eisenvitriol + 100 ccm koncentrirte reine Schwefelsäure in 1 l) gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. 97), indem man 25 ccm der ersteren mit 100—200 ccm kaltem Wasser verdünnt und das Chamäleon aus einer Glashahnbürette zusetzt, bis beim Umschwenken die Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern mindestens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Diese Probe muss einmal an jedem Beobachtungstage vorgenommen werden; die dafür verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleon heissen x.

Man pipettirt nun wiederum 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt mittels einer Pipette 10 ccm des Manganschlamms, welcher

[1]) Nach den von Lunge modificirten Methoden von Weldon.

unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Umrühren genügt nicht), spritzt die Pipette aussen ab, lässt jetzt erst ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Chamäleon austitrit; die verbrauchten Kubikcentimeter des letzteren heissen y. Man findet nun die Menge des MnO_2 in Grammen pro Liter des Schlammes durch die Formel: 2,175 (x—y).

2. Gesammt-Mangangehalt des Schlammes, ausgedrückt als (theoretisch mögliches) MnO_2 in Grammen pro Liter des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in No. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den Ueberschuss der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefälltem Calciumkarbonat ab, setzt koncentrirte filtrirte Chlorkalklösung zu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark roth wird und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rothe Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämmtliches Mangan ist jetzt im Zustande von MnO_2, welches man abfiltrirt und auswäscht; man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält, was natürlich nicht der Fall sein soll. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaktion mehr giebt. Das Filter mit dem Niederschlage wird in 25 ccm der sauren Eisenlösung (vgl. No. 1) geworfen; wenn sich nicht alles MnO_2 löst, setzt man weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleon zurück. Berechnung wie in No. 1.

3. Bestimmung der „Basis", d. i. der Monoxyde etc. des Schlammes, welche HCl beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Sie kann aus Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g kryst. Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in No. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiss, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volumen des Niederschlages und werden in einem 200 ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), giesst durch ein trockenes Faltenfilter und titrirt 100 ccm des Filtrats mit Normalnatronlauge zurück[1]).

[1]) Man muss hier als Indikator Lackmustinktur oder Rosolsäure gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vergl. S. 71).

Die verbrauchten Kubikcentimeter Normalnatronlauge heissen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in MnO und CO_2, 2. zur Sättigung des neu entstehenden MnO, 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde etc. inkl. MnO, d. i. der „Basis", 4. der unverbrauchte Rest ist = 2 z. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2 und beide zusammen gleich der Grösse x—y von der MnO_2-Bestimmung in No. 1, weil die Oxalsäure normal, das Chamäleon aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich x—y und 2 z, also ist diese Grösse $w = 25$ (resp. 50) $- (x + 2z) + y$. Unter „Basis" versteht man nun das Verhältniss des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Chamäleon halbnormal ist); sie ist also $= \frac{2w}{x-y}$. Bei Anwendung von 25 ccm Oxalsäurelösung ist sie $= \frac{50 - 2x - 4z + 2y}{x-y} = \left(\frac{50-4z}{x-y}\right) - 2$, oder bei Anwendung von 50 ccm Oxalsäure $= \left(\frac{100-4z}{x-y}\right) - 2$.

III. Deacon-Verfahren.

Bei diesem muss erstens die Beschaffenheit des aus den Sulfatschalen austretenden Gemisches von Chlorwasserstoffgas und Luft, und zweitens diejenige des aus dem „Zersetzer" austretenden Gasgemisches untersucht werden.

Bei dem Gase aus den Sulfatpfannen kommt es nur auf das Verhältniss zwischen HCl und dem Gesammtvolumen des (im Uebrigen wesentlich aus atmosphärischer Luft bestehenden) Gases an. Man ermittelt das, indem man mittels eines Aspirators Gas absaugt, das, ehe es in den Aspirator gelangt, durch titrirte Natronlauge, die mit Lackmus oder Methylorange gefärbt ist, streichen muss. In dem Augenblicke wo der Farbenumschlag erfolgt ist, wird die Absaugung eingestellt und das Volumen der rückständigen Luft durch dasjenige des ausgeflossenen Wassers ermittelt. Da die der Natronlauge entsprechende Menge HCl eine konstante ist und diejenige der den HCl begleitenden Luft dem Wasservolumen entspricht, so ist das Verhältniss leicht zu berechnen. Das Princip sowie der anzuwendende Apparat ist genau dasselbe wie bei der durch Lunge abgeänderten Reich'schen Methode für Untersuchung der Schwefelröstgase (S. 266).

In dem Gase aus den Zersetzern bestimmt man meist nur das freie Chlor und den unveränderten Chlorwasserstoff, ausnahmsweise auch noch Wasserdampf und Kohlensäure.

Ueber die hier anzuwendende Methode giebt Cl. Winkler (Industriegase II, 318) folgende Mittheilung von Hasenclever wieder:

Man aspirirt 5 l des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit für die folgenden Bestimmungen.

1. Wirksames Chlor wird nach Penot's Methode (s. bei Chlorkalk), jedoch mit einer Arsenlösung, welche 3,486 g As_2O_3 im Liter enthält (1 ccm = 0,0025 g Cl), bestimmt.

2. Gesammtchlor (Cl und HCl) wird bestimmt durch Titriren von 100 ccm der obigen Flüssigkeit nach beinahe völliger Neutralisation (noch ganz schwache blaue Reaktion auf empfindliches Lackmuspapier!) mit Silberlösung, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht (also ein Liter 11,972 g $AgNO_3$ enthält).

Hierzu bemerkt Winkler mit vollem Rechte:

„Wenn, wie es scheint, diese Titrirung (des gesammten Chlors) direkt erfolgt, so stehen durch Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorige Säure vorher reducirt werde, und deshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren."

In der That verfährt man in den Deacon-Fabriben nicht wie oben, sondern nach folgender (zuerst in Lunge's Taschenbuch mitgetheilter) Methode:

Man saugt 5 l des aus dem Zersetzer (Decomposer) kommenden Gases ab, wobei der Apparat so dicht wie möglich an den Zersetzer herangebracht wird, und absorbirt HCl und Cl in 250 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,075, welche auf 2—3 Flaschen vertheilt ist. Die Zeit der Absaugung sollte mit der zur Durchsetzung einer Beschickung in der Sulfatpfanne erforderlichen stimmen. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und verdünnt auf 500 ccm.

1. Hiervon pipettirt man 100 ccm in den Ventilkolben, Fig. 112, S. 423, setzt eine nach S. 423 u. 429 bereitete und mit Chamäleon verglichene saure Ferrosulfatlösung hinzu und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Halbnormal-Chamäleon, wovon man x ccm braucht; y heisse die für die 25 ccm der Eisenlösung erforderliche Menge Chamäleon.

2. Zu 10 ccm der obigen alkalischen Lösung setzt man ein wenig

Lösung von SO_2 und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch nach SO_2 deutlich hervortreten soll. Man erhitzt zum Kochen, lässt abkühlen, zerstört nöthigenfalls noch vorhandenes SO_2 durch einige Tropfen Chamäleon, neutralisirt mit reiner Soda, verdünnt mit Wasser, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung auf roth, wozu man z ccm brauche. Dann zeigt der Ausdruck $\frac{50\,x-y}{z}$ die procentische Zersetzung der Salzsäure und $\frac{42{,}5+\frac{x-y}{8}}{z}$ die Zahl der Volume Luft auf 1 Volumen HCl. Wenn statt 5 l Gas ein anderes Volumen 1 abgesaugt worden ist, so verändert sich die Konstante 42,5 in $\frac{1{,}55\,n}{50\times 0{,}00365}$, wobei angenommen ist, dass im Uebrigen genau wie oben verfahren wird und dass ein Liter HCl bei 50° und 760 mm Druck 1,55 g wiegt.

Younger[1]) behauptet, dass die Voraussetzung, dass alles freie Chlor durch die Natronlösung in Hypochlorit umgewandelt und kein Chlorid gebildet werde, unrichtig und dass es bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Salzsäure in den Gasen unmöglich sei, irgendwie zuverlässige Resultate zu erhalten[2]). Seine Methode beruht auf Absorption der Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei er sich eines Aspirators bedient, der direkte Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den etwaigen Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff.

Fig. 113.

Zur Absorption dient ein Cylinder von 20 Zoll (1 engl. Zoll = 2,54 cm) Höhe und 7—8 Zoll Durchmesser. Die Röhre, durch welche die Gase eintreten, ist an ihrem unteren, nach aufwärts gebogenen Ende mit einem dünnen Baumwolltuch umwickelt, damit das Gas in feine Bläschen vertheilt wird. Zugleich ist Sorge zu tragen, dass die Zuleitungsröhre in der Achse des Cylinders steht, damit nicht die Glasblasen an der Seite des Cylinders aufwärts gehen. Der mit 100 ccm einer wässerigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,15422 grain

[1]) J. Soc. Chem. Ind. 1889, 88 und 1890, 159.

[2]) Dieser Fehler fällt bei der oben angegebenen Ferrosulfatmethode eben fort.

(1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht, beschickte Cylinder schliesst sich an das in der Abbildung sichtbare Fläschchen *B*, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arsenlösung wird durch sehr wenig Indigkarmin blau gefärbt. In dem Aspirator *C* ist ein Raum von 1 Kubikfuss (0,0283 cbm) in beliebig viele, z. B. 112 Theile getheilt. An der einen Seite des Wasserstandglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Kubikfuss Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volumen der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst in dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf der Indigkarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B. *E* 1 Kubikfuss und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf *E*, so enthält 1 Kubikfuss Gas 15,432 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $^1/_2$ Kubikfuss, so enthält das Gas 30,864 grains Chlor pro 1 Kubikfuss u. s. f.

Zur Bestimmung der Salzsäure titrirt man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arsenlösung mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat. Enthielt das Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nöthige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage mit Jodkalium ist als Indikator nicht nöthig und dient im Wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt und Chlor unabsorbirt aus der Arsenlösung entweicht.

In seiner zweiten Mittheilung giebt Younger folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit konc. Schwefelsäure (Gewichtszunahme: Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arsenlösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

Aus Winkler (a. a. O.) sei hier folgendes, die Rechnungen erläuternde Beispiel angeführt.

Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm Arsenlösung = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; 2. 100 ccm Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor, so ergiebt sich der Grad der Zersetzung aus der Proportion:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50 \text{ Proc.}$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumenprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Kubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direkt gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors vorhanden

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g Cl} = 0{,}1285 \text{ g HCl}.$$

1 ccm HCl wiegt 0,00163 g, folglich entsprechen

$$0{,}1285 \text{ g} = 78{,}8 \text{ ccm HCl}$$

pro Liter nicht absorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus:

1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,8 - Chlorwasserstoff,
39,3 - Chlor

oder in Volumenprocenten ausgedrückt:

89,44 Vol.-Proc. Sauerstoff und Stickstoff,
7,04 - - Chlorwasserstoff,
3,52 - - Chlor.

3. Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumenprocenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesammtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesammtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
157,6 - Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Vol.-Proc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen grossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Kubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Kubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des

niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispieles diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g wirks. Cl}}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ ccm} = 3{,}49 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 3,52)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g unwirks. Cl}}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ ccm} = 6{,}99 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 7,04)}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g Gesammt-Cl}}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ ccm} = 13{,}51 \text{ Vol.-Proc. HCl (statt 13,61).}$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Korrektionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselbe genügend vergleichbare Resultate erhält.

4. Die Kohlensäurebestimmung im Deacon-Gase ist wesentlich, da die Anwendung eines kohlensäurehaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgradigen Produktes unmöglich macht.

Man leitet nach Hasenclever[1]) ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, das kohlensaure Baryum abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man es entweder direkt glüht und wägt, oder es in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsaures Baryum überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlages berechnet man die Kohlensäure in Grammen (1 g $BaSO_4 = 0{,}1888$ g CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 Liter in den Aspirator übergetretenen Gases an.

Nach Sieber (Chem. Zg. 1895, 1693) ist diese Methode nur für schwache, höchstens 10 proc. Chlorgase anzuwenden, was allerdings bei Deacon-Gasen immer zutrifft. Bei stärkeren Gasen[2]) sei sie wegen der Löslichkeit von $BaCO_3$ in $BaCl_2$ unbrauchbar. Vor dem Abfiltriren des Baryumkarbonats solle man zur Zerstörung der Karbaminsäureverbindungen die Flüssigkeit aufkochen. Man könnte die Kohlensäure auch

[1]) Citirt bei Winkler a. a. O. S. 368.

[2]) Also z. B. bei elektrolytischem Chlorgas, das von den Kohlen-Elektroden her Kohlensäure enthalten kann. G. L.

in der Art bestimmen, dass man das Gas in Natronlauge absorbirt, das Na O Cl durch Natriumarsenit entfernt und die CO_2 dann durch Schwefelsäure austreibt; dies ist aber unbequem (und bei kleinen Mengen von CO_2 unsicher), weil man die CO_2 vorher in allen Reagentien bestimmen muss. Besser sei es, die Gase in Natronlauge von bekanntem CO_2-Gehalt zu absorbiren, das Na O Cl durch Kochen mit Kobaltoxyd zu zerstören und die CO_2 dann durch Schwefelsäure auszutreiben. Das Gas wird, um noch vorhandenes Chlor zurückzuhalten, durch Jodkaliumlösung geleitet, die vorher mit CO_2 und Luft gesättigt wird, und dann in einem kaltgehaltenen Kaliapparat die CO_2 zurückgehalten.

Hierzu bemerkt Lunge (Sodaind. III, 698), dass man das Gas selbstverständlich vorher noch trocknen müsse, und dass das ohnehin recht komplicirte Verfahren bei kleinen Mengen von CO_2 durch die vorgeschriebene Sättigung der Jodkaliumlösung mit diesem Gase ganz unsicher werde. Einfacher und sicherer sei es, die Gase in Natronlauge zu absorbiren, das Hypochlorit durch Kochen mit Ammoniak völlig zu zerstören und dann die CO_2 in bekannter Weise zu bestimmen (also entweder durch Austreiben als Gas (S. 142) oder auch durch die Chlorbaryummethode, S. 375).

Wenn Wasserdampf in den Deacon-Gasen bestimmt werden soll, so schaltet man eine mit konc. Schwefelsäure beschickte Bimstein-U-Röhre oder einen Schwefelsäure-Kugelapparat zwischen das im Leitungsrohre angebrachte Glasrohr und die für HCl und Cl bestimmten Absorptionsapparate ein und bestimmt die Gewichtszunahme. Man muss aber vor dem Wägen einige Zeit lang trockene Luft durch den Bimsteinapparat saugen, um alles Cl und HCl aus der Schwefelsäure zu vertreiben, und bringt dann am besten hinter dem Trockenapparate noch ein zweites gewogenes Schwefelsäurerohr an.

IV. Chlorkalkfabrikation.

Die Untersuchung des zum Füllen der Kammern benutzten Kalkes ist schon S. 427 beschrieben. Beim Betrieb kommt es wesentlich darauf an, den Chlorkalk hinreichend stark zu machen, was durch seine im nächsten Abschnitt zu beschreibende Analyse kontrolirt wird. Selbstverständlich ist darauf so sehen, dass man aus der Kammer ein wirkliches Durchschnittsmuster bekommt.

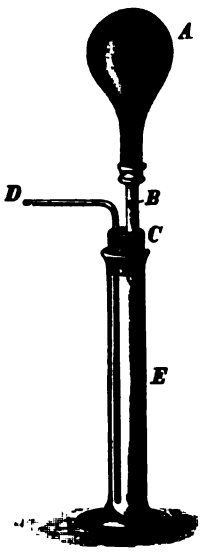
Ehe man eine Chlorkalkkammer öffnet, muss man sich überzeugen, dass dies ohne Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter und ohne Belästigung für die Nachbarschaft geschehen kann (vgl. darüber Lunge's Sodaind. III, 402). In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass der Gehalt des Gases, ehe man die Kammer öffnet, die Grenze von 5 Grains pro Kubikfuss (= 11,5 g pro cbm) nicht überschreiten dürfe.

Die entsprechende Prüfung der Kammerluft auf ihren Chlorgehalt kann man z. B. in einem Orsat-Apparate vornehmen, wie er in vereinfachter Form nach Fleming-Stark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 311) in Fig. 114 gezeigt ist.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch Kautschukrohr mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zu einander stehenden Oeffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen grossen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluss des Wassers, während die

Fig. 114.

Fig. 115.



Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluss, während das Gas durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wässerige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Messbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zertheilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Messbürette verbunden. Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke

enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne dass dieselbe durch die Waschflasche geht.

Beim Gebrauche des Apparates zieht man 387,7 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche giebt Gewissheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit $^1/_{10}$ Normallösung von arsenigsaurem Natrium titrirt. Die Anzahl der Kubikcentimeter dieser Lösung giebt, mit 2 multiplicirt, die in einem Kubikfuss (1 engl. Kubikfuss = 0,0283 cbm) des Chlorkammergases enthaltenen Grains (1 Grain = 0,0648 g) Chlor.

Die englischen Fabrikinspektoren (Lunge, Sodaind. III, 403) bedienen sich des einfachen, in Fig. 115 gezeigten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Kautschukspritze von ca. 100 ccm Inhalt, in deren Mundstück ein kleines Loch *B* gebohrt ist; das Ende dieses Rohres geht durch den Kork *C*, ebenso ein rechtwinkliges Glasrohr *D*, das in den Cylinder *E* bis fast zum Boden eintaucht. Das untere Ende von *D* muss so weit verengert sein, dass man nur eine feine Nähnadel durchführen kann. Man füllt *E* mit der unten zu beschreibenden Lösung, führt das äussere Ende von *D* in ein in der Chlorkalkkammer 0,6 m über dem Boden angebrachtes Loch ein, verschliesst das Loch *B* mit dem Finger und hebt den Druck auf *A* auf. Indem sich der Kautschuk ausdehnt, wird Kammerluft durch *D* in die Flüssigkeit in *E* gesaugt. Man bemerkt die Zahl der Birnenfüllungen, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit in *E* durch Ausscheidung von Jod zu färben. Jede Birnenfüllung von 4 Unzen = ca. 100 ccm entspricht $^1/_{250}$ Kubikfuss. Eine Lösung, bei der 10 Birnenfüllungen $2^1/_2$ Grains Chlor im Kubikfuss (also 5 Füllungen 5 Grains) anzeigen, wird wie folgt bereitet: 0,3485 g arsenige Säure, aufgelöst in Soda und mit Schwefelsäure neutralisirt, 25 g Jodkalium, 5 g gefälltes Calciumkarbonat, 6—10 Tropfen Ammoniak, alles auf ein Liter verdünnt. Hiervon werden für jede Probe 26 ccm verwendet, unter Zusatz von ein wenig Stärkekleister.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali.

Wir betrachten hier die Fabrikation nach der alten Methode, durch Behandlung von Kalkmilch mit Chlor in der Wärme. Ueber Kalk und Kalkmilch vgl. S. 427 f.. Die entstehenden Laugen müssen auf ihren Gehalt an chlorsaurem Salz untersucht werden, um den späteren Zusatz von Chlorkalium berechnen zu können; ferner auf den Gehalt an Chlorcalcium, um den Gang der Arbeit zu kontroliren.

Zur Bestimmung des Chlorats misst man mit einer genauen Pipette

2 ccm der Lauge ab, bringt in den Ventilkolben, Fig. 112, S. 423, setzt etwas heisses Wasser und einen Tropfen Alkohol zu und kocht, ohne den Ventilstopfen aufzusetzen, bis die Austreibung des in der Lauge aufgelösten freien Chlors durch Verschwinden des Chlorgeruchs und der rothen Farbe erwiesen ist. Dann lässt man abkühlen, setzt 25 ccm der S. 423 beschriebenen sauren Ferrosulfatlösung zu (welche a ccm Halbnormalchamäleon entspricht), schliesst den Kolben mit seinem Ventilstopfen und kocht 10 Minuten lang. Nach dem Erkalten titrirt man mit Halbnormalchamäleon, wovon man bis zur Röthung b ccm braucht. Das in der Lauge enthaltene Chlorat, berechnet als $KClO_3$, ist dann = 5,105 (a—b) Gramm, und sie wird theoretisch 3,105 (a—b) Gramm reines Chlorkalium pro Liter zur Umwandlung des Calciumsalzes in Kaliumsalz brauchen[1]).

Ganz ebenso bestimmt man auch das Chlorat in den Mutterlaugen.

Natürlich kann man auch das Chlorat durch die Bunsen'sche Methode: Destillation mit koncentrirter Salzsäure und Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung bestimmen; doch ist dies ebenso wenig rathsam wie beim Braunstein (S. 422).

Die von Rasenack angegebene Methode (Dammer's Lexikon der Verfälschungen S. 423) besteht in Ausfällung des Chloridchlors durch Silbernitrat und Reduktion des Chlorats im Filtrat durch Zink zu Chlorid, das nun titrirt wird. Diese Methode ist weit umständlicher als die obige, was natürlich von allen anderen Reduktionsmethoden gilt, die auf eine Bestimmung des erzeugten Chlorids hinauslaufen. Auch auf die jodometrische Methode zur Chloratbestimmung von de Koninck und Nihoul (Z. angew. Ch. 1890, 477) kann hier nur verwiesen werden.

Das Chlorid (Calciumchlorid) in den Laugen wird folgendermaassen bestimmt: Man behandelt 1 ccm der Lauge wie oben zur Zerstörung von freiem Chlor bis zum Verschwinden der rothen Farbe, setzt etwas gelbes Kaliumchromat zu und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach S. 114. Jedes ccm der Silberlösung zeigt eine mit 7,45 g KCl äquivalente Menge Chlor pro Liter an.

Will man das frei und als Hypochlorit vorhandene Chlor in diesen Laugen für sich bestimmen, so lässt man die rohe Lauge in überschüssige Jodkaliumlösung einfliessen und ermittelt das ausgeschiedene Jod durch Titrirung mit Natriumthiosulfat. Man darf nicht etwa zuerst Natriumkarbonat zur Absorption verwenden und dann erst Jodkalium zusetzen, weil dann durch Bildung von Jodsäure und durch Oxydation

[1]) Rosenbaum (Z. angew. Ch. 1893, 80) beschreibt genau dieselbe Methode, ohne etwas Neues hinzuzufügen.

des Thiosulfats erheblich zu viel Jod verbraucht wird (Friedheim, Z. f. anorg. Ch. 4, 145).

Oder aber man titrirt nach Penot, wie bei Chlorkalk beschrieben, durch Zusatz von arsenigsaurem Natron, unter Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier, bis dadurch keine Blaufärbung mehr verursacht wird, oder aber durch Zusatz eines Ueberschusses der Arsenlösung und Zurücktitriren mit Jodlösung.

C. Endprodukte.

I. Chlorkalk.

Bei der veränderlichen Natur dieser Waare muss auf die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben ganz besonderes Gewicht gelegt werden. Sowohl Berührung mit Luft als auch das Tageslicht, noch mehr das Sonnenlicht, wirkt sehr schädlich ein. Man entnimmt die Proben aus den einzelnen Fässern mittels eines passenden Probenstechers (S. 15), bringt sie nacheinander in ein jedesmal wieder sofort zu verschliessendes Pulverglas, bewirkt die Mischung, die Vertheilung auf die einzelnen Musterflaschen und das Versiegeln möglichst rasch in der S. 13 beschriebenen Weise und bewahrt diese Flaschen bis zu der (möglichst bald auszuführenden) chemischen Untersuchung an einem kühlen, dunklen Orte auf.

Die technische Analyse des Chlorkalks umfasst ausschliesslich dessen Gehalt an bleichendem Chlor, d. h. an der Verbindung $Ca\begin{matrix}Cl\\OCl'\end{matrix}$ die sich beim Auflösen in Wasser in $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$ zerlegt und daher die Reaktionen der Hypochlorite giebt. Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprocenten aus. Dagegen in Frankreich und theilweise auch in anderen Ländern sind die Gay-Lussac'schen Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk zu entwickelnde Zahl von Litern Chlorgas, auf 0° und 760 mm reducirt, bedeuten. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältniss zwischen den französischen Graden und den Gewichtsprocenten (also den englischen Graden).

Franz. Grade	Procent Chlor	Franz. Grade	Procent Chlor	Franz. Grade	Procent Chlor	Franz. Grade	Procent Chlor	Franz. Grade	Procent Chlor
63	20·02	77	24·47	91	28·92	105	33·36	119	37·81
64	20·34	78	24·79	92	29·23	106	33·68	120	38·13
65	20·65	79	25·10	93	29·55	107	34·00	121	38·45
66	20·97	80	25·42	94	29·87	108	34·32	122	38·77
67	21·29	81	25·74	95	30·19	109	34·64	123	39·08
68	21·61	82	26·06	96	30·21	110	34·95	124	39·40
69	21·93	83	26·37	97	30·82	111	35·27	125	39·72
70	22·24	84	26·69	98	31·14	112	35·59	126	40·04
71	22·56	85	27·01	99	31·46	113	35·91	127	40·36
72	22·88	86	27·33	100	31·78	114	36·22	128	40·67
73	23·20	87	27·65	101	32·09	115	36·54		
74	23·51	88	27·96	102	32·41	116	36·86		
75	23·83	89	28·28	103	32·73	117	37·18		
76	24·15	90	28·60	104	33·05	118	37·50		

Wir geben ferner eine Tabelle, welche das spec. Gewicht von Chlorkalklösungen anzeigt (nach Lunge und Bachofen, Z. angew. Ch. 1893, 326).

Spec. Gewicht bei 15°	Bleich.Chlor g pro l	Spec. Gewicht bei 15°	Bleich.Chlor g pro l	Spec. Gewicht bei 15°	Bleich.Chlor g pro l
1·1155	71·79	1·0800	49·96	1·0350	20·44
1·1150	71·50	1·0750	45·70	1·0300	17·36
1·1105	68·40	1·0700	42·31	1·0250	14·47
1·1100	68·00	1·0650	39·10	1·0200	11·41
1·1060	65·33	1·0600	35·81	1·0150	8·48
1·1050	64·50	1·0550	32·68	1·0100	5·58
1·1000	61·50	1·0500	29·60	1·0050	2·71
1·0950	58·40	1·0450	26·62	1·0025	1·40
1·0900	55·18	1·0400	23·75	1·0000	Spur
1·0850	52·27				

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors giebt es eine grosse Anzahl von Methoden, von denen hier nur die wichtigsten zu besprechen sind. (Näheres in Lunge's Sodaind. III, 377.)

Die älteste und in Frankreich merkwürdigerweise noch heut herrschende Methode ist die Gay-Lussac'sche Arsenmethode, eingeführt 1835. Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalks mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, bereitet durch Auflösen von 4,425 g As_2O_3 in Salzsäure und Wasser zu einem Liter. Hiervon werden 10 ccm herauspipettirt, mit einigen Tropfen Indiglösung blau gefärbt und nun von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf ein Liter

dargestellten Lösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Da 0,04425 g As_2O_3 grade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck entspricht, so braucht man nur mit den verbrauchten ccm der Chlorkalklösung in 1000 zu dividiren, um die Anzahl der Liter Chlorgas zu erfahren, welche 1 kg Chlorkalk liefern würde. Dieses Verfahren ist aber sehr ungenau. Die Methode liefert ganz verschiedene Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigés[1]) ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigsulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaktion sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indikator soll sich nach D. auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javel" käuflichen Hypochlorite, wenn sie durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen koncentrirter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugiebt.

Ebenso wenig genau und empfehlenswerth ist die früher in England und Deutschland allgemein übliche Methode von Graham, in Deutschland als Graham-Otto'sche bekannt. Sie beruht darauf, dass Chlorkalk in saurer Lösung Eisenoxydulsalze sofort in Ferrisalze umwandelt. Man löst die 0,5 g Chlor entsprechende Menge reinen Eisenvitriols, nämlich 3,9 g (das von F. Mohr warm befürwortete Ferroammoniumsulfat ist hier völlig unbrauchbar) in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und lässt einen aus 5 g Chlorkalk und 100 ccm Wasser hergestellten Brei aus einer Bürette einfliessen, so lange eine Tüpfelprobe mit Ferricyankalium noch die Anwesenheit von Oxydul anzeigt. Diese Methode ist nicht nur ganz ungenau, sondern auch sehr unbequem.

Alle Methoden zur Chlorkalkanalyse müssen davon ausgehen, dass man nicht die klare Lösung, sondern einen das Unlösliche in ganz gleichförmiger Vertheilung enthaltenden dünnen Brei analysirt, da auch das Unlösliche noch Bleichwirkung hat. Schon aus diesem Grunde sind

[1]) J. Pharm. Chim. 1891, 5. Sér. **23**, 101 (nach Chem. Z. Rep.).

alle Methoden ungenau, die, wie die bisher beschriebenen, den Chlorkalkbrei aus einer Bürette auslaufen lassen, wobei nie vollkommen gleichförmige Vertheilung erreicht werden kann. Bei den folgenden Methoden ist dieser Fehler nicht vorhanden.

Bei allen Chlorkalkbestimmungen muss der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermaassen zu hüten. Der verriebene zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, dass er beim Spülen in den Literkolben den Chlorkalk als schwer vertheilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmässig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muss sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der grösseren Menge Wasser vertheilen.

Die jodometrische Methode beruht darauf, dass der Chlorkalk aus einer Jodkaliumlösung bei Zusatz von Salzsäure eine dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Jod ausscheidet, die im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt und dann durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung austitrirt wird (S. 110). Wenn man 1 g Chlorkalk verwendet hat, ergeben die verbrauchten ccm des Thiosulfats multiplicirt mit 0,355 die Procente bleichendes Chlor an. Irgend grosser Ueberschuss von Salzsäure muss vermieden werden und man muss rasch arbeiten, um Chlorverlust zu vermeiden. Am besten giebt man zu dem dünnen Chlorkalkbrei (aus 1 g Chlorkalk und ca. 100 ccm Wasser) 2—3 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe um, um das ausgeschiedene Jod gleichmässig durch die Flüssigkeit zu vertheilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt Stärkelösung hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist und titrirt, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Bei sorgfältiger Ausführung, aber nur bei solcher, giebt diese Methode gute Resultate, aber bestenfalls keine besseren als das folgende Verfahren. Sie wird schon darum in Fabriken wenig angewendet, weil sie durch den Verbrauch an Jodkalium theuer kommt; der Vorschlag R. Wagner's, die entfärbten Lösungen immer wieder zur Auflösung von Jod anzuwenden, ist schon wegen der Verdünnung derselben, aber auch aus anderen Gründen undurchführbar.

Diejenige Methode, welche seit einer Reihe von Jahren in fast allen ausserfranzösischen Fabriken und Handelslaboratorien ausschliesslich zur Chlorometrie angewendet wird, und dies auch wegen der völligen Abwesenheit von Fehlerquellen und wegen ihrer einfachen und leichten

Ausführbarkeit durchaus verdient, ist die von Penot (J. prakt. Ch. **54**, 59), welcher von Lunge folgende Form gegeben worden ist:

Man verwendet dazu eine alkalische $^1/_{10}$ N.-Arsenitlösung (Gay-Lussac arbeitete mit saurer Lösung), deren Bereitung schon S. 114 beschrieben ist. In Folge davon tritt die Oxydation des As_2O_3 durch 4 At. Chlor zu As_2O_5 ganz glatt ohne Entweichen von Chlor ein und das Ende der Reaktion wird durch Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier vollkomman scharf angezeigt. Man kann auch, wenn man will, einen Ueberschuss von Arsenitlösung zusetzen und dann durch $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurücktitriren, doch wird dies, was ja zwei Maassflüssigkeiten erfordert und keineswegs genauer ist, meist nicht ausgeführt, sondern wie folgt verfahren.

Man wägt 7,100 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettirt für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,355 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu lässt man unter fortwährendem Umschwenken die $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrirpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist.

Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei grösserem Ueberschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder garnicht gebläut wird. Jedes ccm der Arsenlösung zeigt 1 Proc. bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier wie folgt bereiten. 1 g Stärke wird mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird filtrirt und zum Filtrate 0.1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrirpapier getränkt, worauf man auf Porzellantellern u. dgl. bei einer Temperatur von 40—50° (lauwarmes Sandband u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit der Spritzflasche nass gespritzt[1]); drei bis vier solcher genässter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfliessen lässt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, lässt sich das Verschwinden des blauen Fleckes scharf erkennen.

[1]) Die Reaktion auf genässtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

Die Penot'sche Methode ist so leicht, bequem und genau, dass man eigentlich gar keine andere braucht. Immerhin mag es angenehm sein, zuweilen eine ganz unabhängige Kontrolmethode anzuwenden, wozu am meisten die von Lunge[1]) angegebene gasvolumetrische Bestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds im Nitrometer oder Gasvolumeter geeignet ist, bei der nach der Reaktion: $Ca\,O\,Cl_2 + H_2\,O_2 = Ca\,Cl_2 + H_2\,O + O_2$ ein dem Volumen des aktiven Sauerstoffs grade gleiches Volumen Sauerstoff entwickelt wird.

Die Operation wird in einem mit „Anhängefläschchen" versehenen Instrumente vorgenommen, ganz wie bei der entsprechenden Braunsteinanalyse (S. 128 u. 424).

Man stellt zweckmässig die Lösung des Chlorkalks so, dass 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jedes Kubikcentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduktion auf 0° und 760 mm = 0,003167 g oder = 0,3167 Proc. Chlor. Hierbei muss man ein Kugelnitrometer mit Eintheilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30 bis 50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jeder ccm Sauerstoff schon $5 \times 0{,}3167 = 1{,}58$ Proc. Chlor anzeigt.

Noch bequemer löst man 7,917 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jedes Kubikcentimeter Sauerstoff gleich direkt 1 Proc. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 ccm-Instrument auskommen.

Das Wasserstoffsuperoxyd muss für diesen Zweck in das innere Gefäss eingebracht und durch einige Tropfen Natronlauge eben alkalisch gemacht werden. Dies vermeidet die Entwickelung von Kohlensäure. Die Chlorkalklösung kommt in den äusseren Raum. Nach dem Vermischen soll man nur 1—2 Minuten schütteln und dann sofort ablesen, um spontane Entwickelung von Sauerstoff zu vermeiden. Beim Zusatz der Natronlauge braucht man gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaktion und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr grossen Ueberschuss von Natronlauge muss man vermeiden. Selbstverständlich geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxydes unmittelbar vor dem

[1]) Chem. Ind. 1885, 168; Berl. Ber. 1886, 868; Zsch. f. angew. Ch. 1890, 8. Dieselbe Methode ist später von A. Baumann und Vanino bearbeitet worden, ohne dass sie irgend etwas wesentlich Neues beigebracht hätten; vgl. ebend. 1890, S. 80, 136, 509. Die von Vanino angewendete Ansäuerung ist verwerflich; vgl. ebend. 1890, 136.

Gebrauche. Das letztere darf nicht zu koncentrirt sein. Hat man ein zu starkes Wasserstoffsuperoxyd (wovon 1 ccm mehr als 7 ccm Gesammtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickelt), so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Ueberschuss des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem grösseren Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, dass letzteres nicht einen zu grossen Ueberschuss von Alkali enthält und nicht zu koncentrirt ist, ergiebt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnöthig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnissrücksichten nicht gehen. Nöthig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein allmählich etwas Sauerstoff entwickelt[1]).

Die Besorgniss, dass die festen Theilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluss ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch erscheinen lassen könnten, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Auch ist es nicht nothwendig, dass man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds giebt nach Lunge durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20 Proc. mehr wirksames Chlor als die Methode Penot, wovon der Grund noch nicht sicher bekannt ist.

Die von Vanino (Zsch. angew. Ch. 1890, 83) auf die gleiche Reaktion begründete Titrirmethode für Chlorkalk: Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Chamäleontiter und Zurücktitriren mit Chamäleon, ist ungleich komplicirter als die Penot'sche Methode und dieser gegenüber ganz zwecklos.

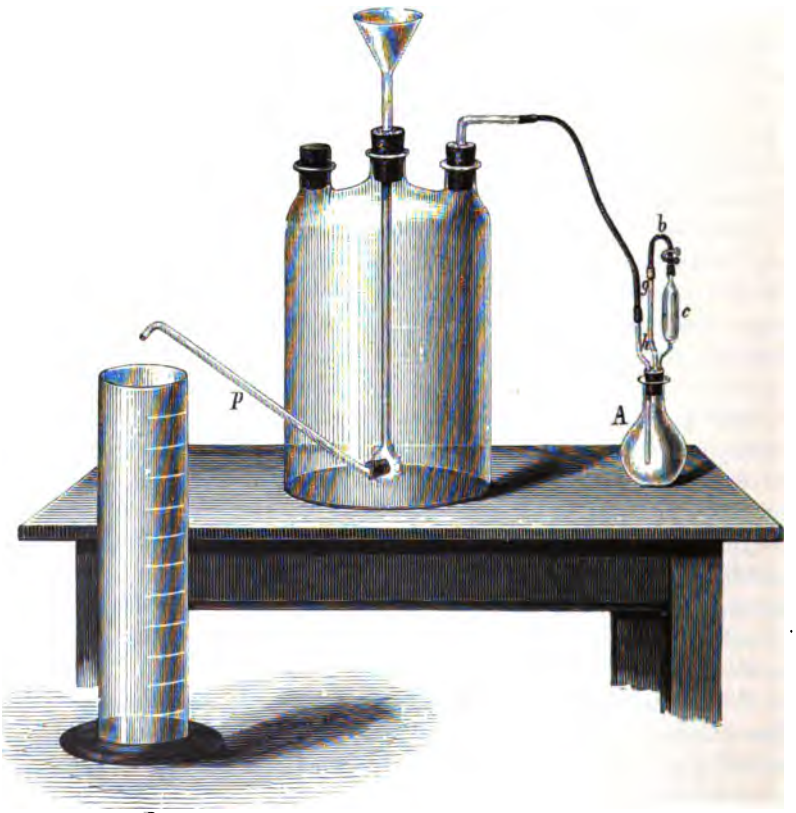
Zur schnellen und ungefähren Bestimmung des bleichenden Chlors in den Händen von Arbeitern, in Apotheken, Bleichereien etc. empfiehlt Vanino (Zsch. f. angew. Ch. 1890, 509) den von Böckmann (3. Aufl.

[1]) Baumann (Z. angew. Ch. 1891, 450) weist darauf hin, dass bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittels Wasserstoffsuperoxyds leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5 bis 2 mg Sauerstoff), welche in Folge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

I, 79) beschriebenen, auch für andere Gasentwickelungsmethoden für schnelle, etwas rohe Arbeit sehr bequemen Apparat Fig. 116.

In das Entwickelungsgefäss *A* bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das Rohr *c* gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflussröhre *p* welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht

Fig. 116.



so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfliessen. Dieselbe muss vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hiernach stellt man unter die Ausflussröhre den Messcylinder und öffnet den Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflussrohr in das Messgefäss. Man wartet hierauf

bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Messcylinder ab. Die Berechnung geschieht mit Hülfe der von Vanino veröffentlichten Tabelle (s. u.), die für feuchtes Gas gilt.

Hat man beispielsweise bei 10° und 720 mm reducirtem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Messkolben (entsprechend einem gleichen Volumen entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,858; wir haben also $2{,}858 \times 140 = 0{,}400$ g Chlor für 2 g, also 20,0 Proc.

Gewicht von 1 ccm Chlor in mg

für einen Barometerstand von 700—770 mm und für eine Temperatur von 10—25°

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b - w)\,3{,}16696}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)}\right].$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10° bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13° bis 14° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduktion der Barometer-Ablesung auf 0).

Barometerstand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Barometerstand mm
700	2·777	2·765	2·752	2·740	2·728	2·715	2·702	2·690	2·677	2·664	2·651	2·637	2·624	2·610	2·597	2·583	700
702	2·785	2·773	2·761	2·748	2·736	2·723	2·710	2·698	2·684	2·671	2·658	2·645	2·632	2·618	2·604	2·590	702
704	2·793	2·781	2·769	2·756	2·744	2·731	2·718	2·705	2·692	2·679	2·666	2·653	2·639	2·626	2·612	2·598	704
706	2·801	2·789	2·777	2·764	2·752	2·739	2·726	2·713	2·700	2·687	2·674	2·660	2·647	2·633	2·619	2·606	706
708	2·809	2·797	2·785	2·772	2·760	2·747	2·734	2·721	2·708	2·695	2·682	2·668	2·655	2·641	2·627	2·613	708
710	2·817	2·805	2·793	2·780	2·767	2·755	2·742	2·729	2·716	2·702	2·689	2·676	2·663	2·649	2·635	2·621	710
712	2·826	2·813	2·801	2·788	2·775	2·763	2·750	2·737	2·724	2·710	2·697	2·684	2·670	2·656	2·643	2·629	712
714	2·834	2·821	2·808	2·796	2·783	2·770	2·758	2·745	2·732	2·718	2·705	2·691	2·678	2·664	2·650	2·636	714
716	2·842	2·829	2·816	2·804	2·791	2·778	2·765	2·753	2·739	2·726	2·713	2·699	2·686	2·672	2·658	2·644	716
718	2·850	2·837	2·824	2·812	2·799	2·786	2·773	2·760	2·747	2·734	2·720	2·707	2 693	2·679	2·665	2·651	718
720	2·858	2·845	2·832	2·820	2·807	2·794	2·781	2·768	2·755	2·741	2·728	2·715	2·701	2·687	2·673	2·659	720
722	2·866	2·853	2·840	2·828	2·815	2·802	2·789	2·776	2·763	2·749	2·736	2·723	2·709	2·695	2·681	2·667	722
724	2·874	2·861	2·848	2·836	2·823	2·810	2·797	2·784	2·771	2·757	2·744	2·730	2·716	2·703	2·689	2·674	724
726	2·882	2·869	2·856	2·844	2·831	2·818	2·805	2·792	2·779	2·765	2·751	2·738	2·724	2·710	2·696	2·682	726
728	2·890	2·877	2·864	2·852	2·839	2·826	2·813	2·799	2·786	2·773	2·759	2·746	2·732	2·718	2·704	2·690	728
730	2·898	2·885	2·872	2·860	2·847	2·834	2·821	2·807	2·794	2·780	2·767	2·754	2·740	2·726	2·712	2·697	730
732	2·906	2·893	2·880	2·868	2·854	2·841	2·828	2·815	2·802	2·788	2·775	2·761	2·747	2·733	2·719	2·705	732
734	2·914	2·901	2·888	2·876	2·862	2·849	2·836	2·823	2·809	2·796	2·782	2·769	2·755	2·741	2·727	2·712	734
736	2·922	2·909	2·896	2·883	2·870	2·857	2·844	2·831	2·817	2·804	2·790	2·777	2·763	2·749	2·734	2·720	736
738	2·930	2·917	2·904	2·891	2·878	2·865	2·852	2·839	2·825	2·812	2 798	2·784	2·770	2·756	2·742	2·728	738
740	2·938	2·925	2·912	2·899	2·886	2·873	2·860	2 847	2·833	2·819	2·806	2·792	2·778	2·764	2·750	2·735	740
742	2·946	2·933	2·920	2·907	2·894	2·881	2·868	2·855	2·841	2·827	2·814	2·800	2·786	2·772	2·758	2·743	742
744	2·954	2·941	2·928	2·915	2·902	2·889	2·876	2·862	2·849	2·835	2·821	2·808	2·794	2·780	2·765	2·751	744
746	2·962	2·949	2·936	2·923	2·910	2·897	2·884	2·870	2·857	2·843	2·829	2·815	2·801	2·787	2·773	2·758	746
748	2·970	2 957	2·944	2·931	2·918	2·905	2·891	2·878	2·864	2·851	2·837	2·823	2·809	2·795	2·780	2·766	748
750	2·978	2·965	2·952	2·939	2·926	2·913	2·899	2·886	2·872	2·858	2·845	2·831	2·817	2·802	2·788	2·774	750
752	2·986	2·973	2·960	2·947	2·934	2·921	2·907	2·894	2·880	2·866	2·852	2·838	2·824	2·810	2·796	2·781	752
754	2·994	2·981	2·968	2·955	2·942	2·929	2·915	2·901	2·888	2·874	2·860	2·846	2·832	2·818	2·804	2·789	754
756	3·002	2·989	2·976	2·963	2·950	2·936	2·923	2·909	2·896	2·882	2·868	2·854	2·840	2·825	2·811	2·796	756
758	3·010	2·997	2·984	2·971	2·957	2·944	2·931	2·917	2·904	2·890	2·876	2·862	2·848	2·833	2·819	2·804	758
760	3·018	3·005	2·992	2·979	2·965	2·952	2·939	2·925	2·911	2·897	2·884	2·869	2·855	2·841	2·827	2·812	760
762	3·026	3·013	3·000	2·987	2·973	2·960	2·947	2·933	2·919	2·905	2·891	2·877	2·863	2·849	2·834	2·819	762
764	3·035	3·021	3·008	2·995	2·981	2·968	2·954	2·941	2·927	2·913	2·899	2·885	2·871	2·856	2·842	2·827	764
766	3·043	3·029	3·016	3·003	2·989	2·976	2·962	2·949	2·935	2·921	2·907	2·893	2·878	2·864	2·849	2·835	766
768	3·051	3·037	3·024	3·011	2·997	2 984	2·970	2·957	2·943	2·929	2·914	2·900	2·886	2·872	2·857	2·842	768
770	3·059	3·045	3·033	3·019	3·005	2·991	2·978	2·965	2·951	2·937	2·922	2·908	2·894	2·879	2·865	2·850	770

2. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.

Die „Bleichflüssigkeiten" bestehen im Wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Die Basis derselben kann Kalk, Kali, Natron (bei Eau de Javel), auch Magnesia, Zink u. dergl. sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. dergl. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandtheile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk u. s. w., und zwar können kohlensaure neben Aetzalkalien vorhanden sein.

Auch diejenigen elektrolytischen Laugen, welche behufs Darstellung von Aetzalkalien oder aber von Chloraten dargestellt worden sind, enthalten die eben genannten Bestandtheile, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen als die Bleichlaugen. Die analytischen Methoden sind deshalb in allen Fällen dieselben.

Bei Bleichlaugen handelt es sich in den meisten Fällen nur um die Bestimmung des bleichenden Chlors, welche genau wie bei Chlorkalk ausgeführt wird; vgl. S. 142 ff. Es kann von unterchlorigsauren Salzen oder aber von freier unterchloriger Säure herrühren. Da diese beiden einen sehr verschiedenen Bleichwerth haben (worauf die besonders grosse Wirkung mancher Bleichlaugen, namentlich auch der elektrolytischen, beruht), so kann es auf eine Bestimmung der freien unterchlorigen Säure neben dem Hypochlorit ankommen. Man wird für analytische Zwecke nicht annehmen, dass in einer Lösung freie Basis (z. B. NaOH) neben freier unterchloriger Säure (NOCl) vorkomme; die „Hydrolyse" kann hier ausser Berücksichtigung bleiben. Unlösliche Körper oder ungelöst gebliebene, wie ZnO, $Ca(OH)_2$ u. s. w., können als ohne Wirkung auf HOCl geblieben angenommen werden. Wenn also gelöste freie Basis vorhanden ist, so wird daneben kein freies HOCl anzunehmen sein; dies wird nur auftreten, wenn alle in Lösung vorhandene Basis durch Säureradikale (der unterchlorigen Säure, Chlorsäure, Salzsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure etc.) beansprucht sind. (Wir werden natürlich annehmen müssen, dass die entsprechenden Salze je nach der Koncentration mehr oder weniger elektrolytisch dissociirt sind, aber auf unsere analytische Betrachtung hat dies keinen Einfluss.)

Man wird also zum Ziele kommen, wenn man die filtrirte, also von ungelösten Basen freie Flüssigkeit untersucht: erstens auf ihren Gehalt an Basen, zweitens an Chloridchlor (s. u.), an Kohlensäure, Schwefelsäure und eventuell anderen (hier selten vorkommenden) Säuren; anderer-

seits an „bleichendem Chlor", welches man hier als HOCl berechnet. Wenn dann nach Berechnung der gefundenen Säuren, um eine Natron-Flüssigkeit zum Beispiel zu nehmen, das Natron auf Grund der gefundenen Daten als NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3 und NaOCl verrechnet ist und noch HOCl übrig bleibt, so ist letzteres als frei anzunehmen.

Eine andere, viel einfachere Methode liesse sich darauf begründen, dass bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Mol. Basis, bei der von KJ auf unterchlorige Säure nur 1 Mol. frei wird:

1. $NaOCl + 2KJ + H_2O = NaCl + 2KOH + J_2$,
2. $HOCl + 2KJ = KCl + KOH + J_2$,

dass man also nach Entfernung des frei gewordenen Jods durch Thiosulfat den Fall 1. von 2. durch alkalimetrisches Titriren unterscheiden könnte. Aber man muss dann die Gegenwart von etwa vorhandenem (nach S. 453 zu bestimmendem), kohlensaurem Salze beim alkalimetrischen Titriren in Rechnung ziehen.

Eine Abscheidung der freien unterchlorigen Säure durch Destillation, mit oder ohne Zusatz anderer Säuren, giebt viel zu unsichere Resultate.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung von unterchloriger Säure und freiem Chlor ist von Lunge (Chem. Ind. 1881, 293) auf folgendes Princip basirt worden. HOCl macht aus neutraler Jodkaliumlösung Aetzkali frei, was bei freiem Chlor nicht geschieht:

1. $HOCl + 2KJ = KCl + KOH + J_2$,
2. $Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2$.

Im ersteren Falle wirkt das ausgeschiedene Jod auf das Aetzkali unter Bildung verschiedener Produkte, vor Allem Kaliumjodat. Aber man kann dies verhindern, wenn man von vornherein so viel Salzsäure zusetzt, dass das nach Gleichung 1 entstehende KOH sofort in KCl übergeführt wird. Wenn man die zugesetzte Menge der Säure kennt, so kann man dann eine alkalimetrische Operation vornehmen. Wir haben dann nämlich:

1a) $ClOH + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$,
2a) $Cl_2 + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + HCl$.

Das heisst: Bei unterchloriger Säure wird auf jedes Molekel derselben ein Mol. HCl neutralisirt; bei der ihr chlorometrisch äquivalenten Menge von Chlor dagegen bleibt die zugesetzte Menge HCl unverändert. Im Falle 1a wird man also, wenn man zuerst mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat, darauf mit Methylorange und $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titrirt, von dem ersteren doppelt so viel brauchen, als dem Unterschiede zwischen dem Titer der ursprünglich zugesetzten Salzsäure und dem zuletzt gefundenen alkalimetrischen Titer entspricht; im Falle 2a aber wird gar

kein solcher Unterschied auftreten. In den dazwischenliegenden Fällen ist dann das Verhältniss zwischen HOCl und Cl_2 leicht zu berechnen, da für jedes ccm der verschwundenen $^1/_{10}$ N.-Salzsäure immer 2 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat auf Hypochlorit kommt.

Bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ist obige Methode nur schwierig anwendbar, aber in solchen Fällen ist ja freies Chlor nicht gut anzunehmen.

Chlorsaures Salz kann man bestimmen, indem man erstens das bleichende Chlor nach einer der S. 442ff. beschriebenen Methoden, zweitens dieses zusammen mit dem Chloratchlor durch Kochen mit Eisenvitriol und Zurücktitriren mit Chamäleon nach S. 439 f. bestimmt und das erstere Resultat von dem zweiten abzieht. Man kann auch das Chlor des Hypochlorits und Chlorats zusammen durch Kochen mit starker Salzsäure und Auffangen in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen; vgl. S. 444.

Besser, wenn auch umständlicher, ist die von R. Fresenius ausgearbeitete direkte Methode (Zschr. f. angew. Ch. 1895, 501). Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von neutralem Bleiacetat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der allmählich unter Entwickelung von Chlor braun wird und dann eine dem Hypochlorit entsprechende Menge von Bleidioxyd enthält:

$$Ca(OCl)_2 + Pb Cl_2 = Pb O_2 + Ca Cl_2 + Cl_2.$$

Man lässt 8—10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, worauf der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist; das Chlor bildet dabei mit dem Bleiacetat zum Theil Chlorblei und Bleidioxyd neben freier Essigsäure. Der aus diesen beiden Körpern bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen koncentrirt, durch einen kleinen Ueberschuss von Natriumkarbonat das Blei (und der Kalk) ausgefällt, das Filtrat, welches das Chlorat als Natriumsalz enthält, eingedampft und darin die Chlorsäure nach bekannten Methoden (S. 439 ff.) bestimmt.

Das Chlorid-Chlor wird am bequemsten (nach Lunge's, von Anderen öfters wiederholtem Vorschlage) wie folgt bestimmt. Man bestimmt zunächst das bleichende Chlor nach Penot (S. 445), wodurch es ja vollständig in Chlorid übergeht, während aus dem Arsenit Natriumarsenat wird. Das letztere ist nun ein ausgezeichneter Indikator für die Silbertitrirung, weit besser als das Kaliumchromat. Man braucht also nur den Ueberschuss des Alkalis beinahe durch Salpetersäure wegzunehmen (ein kleiner Ueberschuss von Karbonat schadet nichts, wohl aber freie Säure), worauf man mit Silbernitrat unter gutem Umschütteln, genau wie S. 115 beschrieben, titrirt, bis der Niederschlag durch Bildung von ein wenig Silberarsenat röthlich geworden ist. Dies

ist viel empfindlicher als bei Chromat, so dass man keinen Abzug für zu viel gebrauchtes $AgNO_3$ zu machen braucht. Selbstverständlich kann man das Chlorid auch gewichtsanalytisch bestimmen. Wenn man nun von dem gefundenen Chlor das dem Hypochlorit entsprechende abzieht, so findet man das ursprünglich vorhandene Chloridchlor.

Ueber Bestimmung der Kohlensäure vergleiche man das bei der Analyse der Deacon-Gase S. 436 Gesagte. Natürlich kann Kohlensäure in bestimmbarer Menge nicht bei Gegenwart von Kalk und Magnesia, sondern nur in alkalischen Bleichflüssigkeiten oder in elektrolytischen Kali- oder Natronlaugen vorkommen. Man kann sie dann ohne Austreibung dadurch bestimmen, dass man das Hypochlorit durch Kochen mit kohlensäurefreiem Ammoniak vollständig zerstört, d. h. in Chlorid umwandelt, bei Kohlensäureabschluss erkalten lässt, in einem Theil der Flüssigkeit mit Methylorange die gesammte Alkalinität bestimmt, und in einem anderen Theile nach Zusatz von Chlorbaryum das freie Alkalihydrat nach S. 74 u. 371 bestimmt, so dass die Differenz auf Karbonat verrechnet werden kann. Natürlich kann man aber auch statt dieser Restmethode aus der von Hypochlorit befreiten Flüssigkeit die Kohlensäure mittels starker Säuren austreiben und gewichtsanalytisch oder gasvolumetrisch direkt bestimmen (S. 142). Vgl. auch unten Blattner's Methode.

Was die Basen betrifft, so bestimmt man, falls, wie gewöhnlich, nur eine derselben vorhanden ist, die Gesammtmenge der Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Kalk und Magnesia kann man natürlich auch nach Zerstörung des Hypochlorits durch Kochen mit starken Säuren als Oxalat bezw. Pyrophosphat bestimmen.

Blattner (nach Lunge's Sodaind. III, 385) beschreibt folgende elegante Methode zur Bestimmung von freiem und kohlensaurem Alkali im Eau de Javelle. Sie beruht darauf, dass Phenolphtaleïn in einer Hypochloritlösung seine rothe Farbe bewahrt, so lange noch Aetznatron vorhanden ist, aber nach Verschwinden des letzteren durch freies Chlor zerstört wird, worauf auch erneuter Zusatz von Alkali die Farbe nicht mehr herstellen kann. Man versetzt 10 ccm der Bleichlauge mit 150 ccm gekochtem und wieder abgekühltem destillirten Wasser und einigen Tropfen einer 1proc. alkoholischen Phenolphtaleïnlösung und lässt unter Schütteln Normalsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphtaleïn die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet, so ist alles freie NaOH gesättigt, also für jedes ccm der Normalsäure 0,031 g Na_2O = 0,040 g NaOH vorhanden. Zur Bestimmung des Gesammtalkalis, d. h. NaOH und Na_2CO_3, kocht man eine andere Probe mit Ammoniak, bis alles Hypochlorit zerstört und alles unveränderte Ammoniak wieder ausgetrieben

ist, und titrirt dann alkalimetrisch. (Diese Methoden eignen sich namentlich auch zur Untersuchung von elektrolytisch gewonnener Kali- oder Natronlauge, welche noch Hypochlorit enthält.)

3. Chlorsaures Kali.

Das chlorsaure Kali des Handels ist meist beinahe chemisch rein und enthält nur eine ganz geringe Spur von Chloriden, die nicht über 0,05 Proc. betragen soll. Zur Nachweisung einer so geringen Menge muss man ziemlich viel, etwa 50 g, der Substanz in absolut chlorfreiem destillirten Wasser auflösen, wobei weder unlöslicher Rückstand, noch Färbung durch organische Substanz entstehen soll, und das Chlorid durch Silbernitrat ausfällen. Schwefelammonium soll absolut keine Färbung (von Eisen, Mangan oder Blei herrührend) geben.

Garnier (Fischer's Jahresb. 1885, 260) hat in chlorsaurem Kali Arsen gefunden.

Salpeter kann in chlorsaurem Kali nur als Verfälschung vorkommen. Die deutsche Pharmakopoe will dies durch alkalische Reaktion der geschmolzenen Masse nachweisen, was nach allen Autoren durchaus trügerisch ist, da auch reines Kaliumchlorat nach dem Schmelzen alkalisch reagirt. Besser sind folgende Reaktionen (nach Krauch, Prüf. d. Reag. S. 143).

Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei in Folge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von Neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her. Nach Scholvien (Apoth. Zg. 1887, 408) wird das chlorsaure Kali erhitzt, bis das restirende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig. Denn schon 0,01 Proc. Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, dass die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

Eine quantitative Bestimmung der Chlorsäure in käuflichem Chlorat wird wohl bei dem geringen Betrage der Verunreinigungen kaum je vorgenommen; dies könnte nach der S. 439 beschriebenen Methode geschehen. Sie könnte in Frage kommen, wenn man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Natron durch indirekte Analyse zu untersuchen hätte; doch scheinen solche Gemenge in der Praxis noch nicht aufgetreten zu sein.

4. Flüssiges Chlor.

Eigenschaften desselben nach Dr. A. Lange, Niederschöneweide, im Taschenb. d. Berliner Bezirksvereines Deutscher Chemiker S. 82:

Spec. Gew. bei 0° 1,469; 15° 1,426; 30° 1,381
Dampfdruck - 0° 3,7; 15° 5,8; 30° 8,7 Atm.

1 kg entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolumen von 316 Liter.

Kritische Temperatur 146°.

Kritischer Druck 93,5 Atm.

Siedepunkt bei 760 mm —33,6°.

Schmelzpunkt des erstarrten Gases —102°.

Transportbedingungen für deutsche Eisenbahnen: für 1 kg Füllung erforderlicher Gefässraum 0,9 l; amtliche Prüfung der Transportcylinder auf einen Druck von 50 Atm.; Wiederholung der Druckprüfung verlangt jedes Jahr.

Kalisalze.

Von

Dr. L. Tietjens,

Chef-Chemiker des Verkaufssyndikats der Kaliwerke, Leopoldshall-Stassfurt.

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis.

Unter den Methoden, welche zur Bestimmung des Kalis Anwendung finden, ist die sogen. abgekürzte Fresenius'sche — Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid — die wichtigste und hat in der Kaliindustrie allgemein Eingang gefunden. Neben dieser Bestimmungsweise verdient von allen in Vorschlag gebrachten anderen die Ueberchlorsäure-Methode, welche auf der Abscheidung des Kalis als Kaliumperchlorat beruht, die grösste Beachtung. Diese besonders von Wense[1]) und Caspari[2]) gründlich durchgearbeitete Analysen-Methode kann der alten Platinmethode gleichwerthig an die Seite gestellt werden. (S. a. Kreider[3]).)

Eine sehr bemerkenswerthe und für die Bestimmung des Kalis in jeder Verbindung geeignete Methode ist von Vogel und Häfcke[4]) ausgearbeitet. Die Verfasser umgehen die Ausfällung der Schwefelsäure (in den Kalisalzen mit Schwefelsäuregehalt), indem sie, dem schon von Finkener gemachten Vorschlage folgend, die Alkalien als Sulfate mit einem geringen Ueberschuss von Platinchlorid behandeln. Bei der Untersuchung z. B. des Kainits verfahren die Verff. so, dass sie 10 g Salz in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 300 ccm Wasser kochend lösen und nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllen. 50 ccm (1 g) der Lösung werden in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft und nach dem Erkalten mit 20 ccm einer Lösung von neutralem, kohlensaurem Ammon (Schaffgotsch'sche Lösung) — zwecks Abscheidung von Kalk und

[1]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1891, 691.
[2]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1893, 68.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 9, 343.
[4]) Landw. Versuchsst. XLVII, 97.

Magnesia — versetzt. Der anfänglich entstehende voluminöse Niederschlag wird durch starkes Umrühren wieder in Lösung gebracht; später scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Es sind aber zur vollständigen Abscheidung von Kalk und Magnesia etwa 12 Stunden nöthig. Der Niederschlag wird dann auf ein kleines Filter gebracht und mit 10—15 ccm Schaffgotsch'scher Lösung ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale zur Trockne verdampft, wobei die Schale mit einem Uhrglas zu bedecken ist, um ein Verspritzen des Inhalts durch sich entwickelnde Kohlensäure zu verhüten. Der Rückstand wird dann zum Entfernen der Ammon-Salze schwach geglüht, in heissem Wasser gelöst, durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser filtrirt, mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt und bis zur Zähflüssigkeit eingedampft. Die erkaltete Krystallmasse wird mit 20—25 ccm eines Gemisches von 2 Th. absoluten Alkohol und 1 Th. Aether recht fein zerrieben und so lange ausgewaschen, bis die durch einen Gooch'schen Tiegel filtrirte Waschflüssigkeit farblos erscheint. Der im Tiegel verbleibende Rückstand, welcher aus Kaliumplatinchlorid und Natriumsulfat besteht, wird nach 5—10 minutenlangem Trocknen im Trockenschrank in einem Wasserstoffstrom in der Art zersetzt, wie man es in den Rose'schen Tiegeln auszuführen pflegt, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht viel über 250° C. steigt. Die Reduktion ist in der Regel nach 10—15 Minuten beendet. Die Auslaugung des reducirten Platins geschieht in demselben Tiegel mit heissem Wasser. Der Tiegel wird dann getrocknet, geglüht, gewogen und unter Zugrundelegung des Atomgewichts für Platin mit 194,34 der Gehalt an Kali (Faktor 0,4837) berechnet.

Wenngleich gegen diese Methode vom theoretischen Standpunkte aus nichts einzuwenden ist, wird sie doch nicht im Stande sein, den Beifall des technischen Chemikers in gleichem Maasse zu gewinnen, wie die alte abgekürzte Platinmethode und die Ueberchlorsäuremethode und zwar aus dem Grunde, weil die Manipulationen bei der Vogel-Häfcke'schen Methode doch bei weitem komplicirter und zeitraubender sind als bei den zuvor erwähnten Bestimmungsweisen. Schon das Ausfällen von Kalk und Magnesia, was etwa 12 Stunden erfordert, macht die Methode für Verkaufsanalysen von Kalisalzen, welche in den meisten Fällen eine schnelle Erledigung erheischen, nicht empfehlenswerth. Sie soll allerdings hauptsächlich zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen dienen. Ein grosser Vorzug der Methode ist der geringe Verbrauch an Platinchlorid und Alkohol.

Hilgard[1]) vermeidet die direkte Wägung des Kaliumplatinchlorids

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 184.

und bevorzugt Wägung des reducirten Platins. Zu diesem Zweck benutzt er einen kleinen Platintiegel, dessen Innenseite zur Hälfte mit Platinschwamm überzogen ist, was er durch Zersetzung einiger Decigramme Kaliumplatinchlorids in dem zu verwendenden Tiegel bei gleichzeitigem Neigen und Umdrehen desselben bewerkstelligt. Diese Schicht Platinschwamm soll eine Reduktion von Kaliumplatinchlorid schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur hervorrufen. Nach beendeter Reduktion wird längere Zeit stark erhitzt, wobei sich der grösste Theil des Chlorkaliums verflüchtigen soll. Durch Hinzufügen einiger Tropfen koncentrirter Salzsäure in den erkalteten Tiegel und nachheriges Erwärmen ersieht man an einer gelblichen Färbung, ob die Zersetzung eine vollständige war, und wiederholt nöthigenfalls das Glühen bei Zusatz von etwas Oxalsäure. Nach genügendem Auswaschen des Platinschwammes durch Dekantiren glüht und wägt man.

Den gleichen Zweck, also Umgehen einer Wägung des Kaliumplatinchlorids, verfolgen die Verfahren, welche ein Zerlegen des Doppelsalzes mittels reducirender Substanzen, wie ameisensaurer und oxalsaurer Salze, Magnesium- und Zinkstaub, herbeiführen und entweder das abgeschiedene Platin bestimmen, oder in der von Platin abfiltrirten Flüssigkeit das Chlor titriren. Von den letzteren Methoden ist wohl die von Fabre[1]), vereinfacht von Diamant[2]), am bemerkenswerthesten. Fabre reducirt das gelöste Kaliumplatinchlorid mit Magnesiumstaub in der Wärme, filtrirt das Platin und den überschüssigen Metallstaub ab und titrirt die Lösung auf Chlor. Diamant nimmt statt Magnesiumstaub Zinkstaub, weil letzterer bereits in der Kälte reducirend wirkt, auch vermeidet er dadurch eine bei Anwendung von Magnesiumstaub leicht auftretende Bildung von unlöslichem Magnesiumoxychlorid, was durch Zusatz von Schwefelsäure und darauf folgendes Neutralisiren der überschüssigen Säure mittels Calciumkarbonats zu beseitigen wäre.

Die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gebräuchliche Lindo-Gladding'sche Untersuchungsmethode für Kalisalze hat in den Händen der deutschen Chemiker keine zufriedenstellenden Resultate ergeben. Diese Methode bezweckt, bei Untersuchung von schwefelsauren Kalisalzen eine vorherige Umsetzung der Sulfate in die entsprechenden Chloride zu vermeiden, indem sie vorschreibt, bei der Untersuchung von Kainit oder schwefelsaurem Kali eine abgemessene Portion (0,5 g in Lösung) mit 0,25 g Chlornatrium und einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, mit 15 ccm Platinlösung (1 : 10) einzudampfen, den Rückstand so lange mit Alkohol (80 Proc.) auszuwaschen, bis alles Natriumplatin-

[1]) Chem. Ztg. 1896, 502.
[2]) Chem. Ztg. 1898, 99.

chlorid entfernt ist, und schliesslich mit einer nach folgender Vorschrift bereiteten Chlorammoniumlösung zu behandeln:

„Eine Lösung von 100 g Chlorammonium in 500 ccm Wasser wird mit 10 g Kaliumplatinchlorid versetzt und dann 6—8 Stunden lang öfter tüchtig durchgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen und filtrirt."

Mit dieser Lösung soll der Kaliumplatinchlorid-Niederschlag auf dem Filter oder in der Schale bis zur Entfernung aller Sulfate ausgewaschen, nochmals mit 80 Proc. Alkohol nachgespült, getrocknet und gewogen werden.

Wie schon bemerkt, haben die deutschen Chemiker mit dieser Bestimmungsweise keine guten Erfahrungen gemacht, sodass sie nicht empfohlen werden kann. Auch ist sie viel umständlicher als die in der Stassfurter Kaliindustrie gebräuchlichen.

Bei der Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach der abgekürzten Fresenius'schen Methode, welche von Precht[1]) einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen wurde, ist der grösste Werth auf eine reine Platinchloridlösung zu legen. Sie soll namentlich frei sein von Platinchlorür und Stickoxydverbindungen und möglichst wenig freie Salzsäure enthalten. Auch ist darauf zu achten, dass die Platinchloridlösung nicht in Folge unreiner Reagentien durch Schwefelsäure und — bei mangelhaftem Auswaschen des wiedergewonnenen Platins aus den Platinresten — durch Kaliumplatinchlorid verunreinigt ist. (Die Darstellung der Platinchloridlösung ist weiter unten beschrieben.)

Zum Auswaschen des Kaliumplatinchloridniederschlages ist möglichst hochprocentiger Alkohol zu verwenden, da erstens das Kaliumplatinchlorid in absolutem Alkohol etwa wie 1 : 40000, in 80proc. Alkohol dagegen etwa wie 1 : 25000 löslich ist, und zweitens die in Frage kommenden Platinchloriddoppelsalze des Natriums, Calciums und Magnesiums in absolutem Alkohol mindestens ebenso leicht — das Natriumsalz sogar bedeutend leichter — als in schwächerem Alkohol löslich sind. Die von vielen Chemikern gemachte Beobachtung, dass mit 80proc. Alkohol richtigere Zahlen als mit höherprocentigem gefunden werden, dürfte wohl auf eine Kompensation von Fehlern zurückzuführen sein, und zwar so, dass ein Mehrbefund an Kaliumplatinchlorid — in Folge geringer Verunreinigung der Platinchloridlösung — aufgehoben wird durch die grössere Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in 80proc. Alkohol. Der von dem „Verbande landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche" gemachte und vereinbarte Vorschlag, den Kaliumplatinchloridniederschlag durch Auflösen in heissem Wasser von seinen Verunreinigungen zu befreien, dürfte nur theilweise den gewünschten Erfolg haben,

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. 1879, 509.

denn der Niederschlag kann ausser Platinchlorür und in Wasser unlöslichen Sulfaten noch Chlorbaryum, von einem Ueberschuss beim Ausfällen der Schwefelsäure herrührend, und das Kaliumplatinchlorid, welches aus unreiner Platinchloridlösung stammt, enthalten. Diese Verunreinigungen werden selbstverständlich durch das Auflösen in heissem Wasser nicht entdeckt. Einfacher ist es doch — zumal die zuzusetzende Platinchloridlösung immer gemessen wird —, eine bestimmte Menge der Platinchloridlösung, etwa 10 ccm, einzudampfen, den Rückstand mit Alkohol aufzunehmen, auszuwaschen, zu trocknen, zu wägen und das gefundene Gewicht in entsprechendem Verhältniss von dem Totalgewicht der Kaliumplatinchloridniederschläge in Abzug zu bringen.

Das Sammeln des Kaliumplatinchloridniederschlages geschieht entweder auf Papierfiltern oder in Gooch'schen Tiegeln. In der Stassfurter Kaliindustrie verwendet man fast ausschliesslich die ersteren und bevorzugt unter diesen die schwedischen Filter (J. H. Munktell, No. 1, F. 9 cm), welche bei genügender Undurchlässigkeit (für Niederschläge) ein rasches Filtriren ermöglichen. Zur Beschleunigung des Filtrirens wendet man allgemein eine Saugvorrichtung an. An Stelle einer Spritzflasche benutzt man zum Auswaschen, namentlich wenn täglich eine grosse Anzahl von Kalibestimmungen anzufertigen ist, mit Vortheil eine etwa 10 l haltende Standflasche, am Boden mit Tubus versehen, aus welcher aus einer Höhe von etwa 60 cm oberhalb des Arbeitstisches mittels durchbohrten Korks, Glasrohrs, Gummischlauchs mit Quetschhahn und Glasspitze Alkohol zum Spritzen auf die Kaliumplatinchloridniederschläge zugeführt wird.

Die zweite in der Stassfurter Kaliindustrie mehr und mehr neben der Platinmethode sich einbürgernde Bestimmungsweise des Kalis, die Ueberchlorsäuremethode, bietet den grossen Vortheil gegenüber der Platinmethode, dass sie eine leichtere Behandlung der Sulfate zulässt. Die Perchlorate des Natriums, Calciums, Magnesiums und auch namentlich des Baryums sind in Alkohol löslich, sodass beim Ausfällen der Schwefelsäure in den Sulfatsalzen ein kleiner Ueberschuss von Chlorbaryum nicht schadet. Das Kaliumperchlorat lässt sich in Folge seiner körnigen Beschaffenheit leicht auswaschen und abfiltriren; auch ist ein zu scharfes Eindampfen der Niederschläge, was bei der Platinmethode zu unrichtigen Zahlen Veranlassung geben kann, durchaus nicht von irgend welchem Nachtheil. Die Ueberchlorsäuremethode hat ausserdem den Vorzug der grösseren Billigkeit im Vergleich mit der Platinmethode.

Zur Darstellung von Platinchlorid dienen in den meisten Fällen die bei den Kalianalysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten bezw. Niederschläge von Kaliumplatinchlorid. Die mit $^1/_3$ Wasser

verdünnte alkoholische Platinlösung wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Soda zum Sieden erhitzt, und das zu reducirende Kaliumplatinchlorid allmählich in die im Reduciren begriffene Flüssigkeit eingetragen. Die Erhitzung auf dem Wasserbade und der Ersatz der neutralisirten Soda muss so lange stattfinden, bis die über dem Platinmohr stehende Flüssigkeit vollkommen klar, alkalisch und nur ganz schwach gelblich gefärbt ist. Nachdem sie abgegossen ist, wird das reducirte Platin durch Kochen mit Salzsäure und Wasser gereinigt, auf dem Wasserbade getrocknet und sorgfältig ausgeglüht, um etwa vorhandene organische Platinverbindungen zu zerstören. Es ist zweckmässig, das nach dem Glühen feingeriebene Platin mit reiner koncentrirter Salpetersäure ein Mal aufzukochen, dieselbe abzugiessen und die Lösung des Platins in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorzunehmen, indem man das Platin mit ungefähr dem vierfachen Gewicht reiner koncentrirter Salzsäure erwärmt und Salpetersäure (im Verhältniss 4 Salzsäure : 1 Salpetersäure) allmählich zusetzt. Nach erfolgter Lösung wird so weit eingedampft, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen erstarrt. Die beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrende Platinchloridlösung wird nun mit Wasser aufgenommen und nach erfolgter Filtration so weit aufgefüllt, dass in 10 ccm Lösung 1 g Platin enthalten ist (spec. Gew. 1,18). Ist die Lösung durch Platinchlorür oder Stickoxydverbindungen verunreinigt, so muss man ersteres durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid überführen und letztere durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser während des Eindampfens entfernen.

Bei Verwendung von Platinblechabfällen zur Gewinnung von Platinchlorid ist ein etwaiger Gehalt derselben an Iridium durch Ausfällen der Platinlösung mittels Chlorammoniums und nachheriges Reduciren zu beseitigen. — Eine Prüfung der Platinchloridlösung auf ihre Reinheit geschieht am zweckmässigsten mit einem aus chemisch reinen Stoffen hergestellten 80er Chlorkalium von bekannter Zusammensetzung.

Die Herstellung von Ueberchlorsäure geschieht nach Caspari (cf. S. 456) in folgender Weise:

Kaliumchlorat wird in hessischen Tiegeln von 15 cm Höhe in einem aus Ziegelsteinen gebildeten Ofen so lange erhitzt, bis ein Verdicken der Schmelzmasse zu einem unbeweglichen Brei eintritt, was das Ende der Zersetzung zu Kaliumperchlorat anzeigt. Die zerriebene Schmelze wird alsdann mit der $1^1/_2$fachen Menge Wasser zum Kochen erhitzt, die chlorkaliumhaltige Lösung nach dem Erkalten abgegossen und der Rückstand durch Decken mit kaltem Wasser weiter von Chlorkalium gereinigt und schliesslich getrocknet. — Die Umsetzung des

Kaliumperchlorats zu Ueberchlorsäure wird mit Kieselflusssäure vorgenommen nach der Formel:

$$2\,K\,Cl\,O_4 + H_2\,Si\,F_6 = K_2\,Si\,F_6 + 2\,H\,Cl\,O_4$$
$$277 \qquad 144 \qquad\qquad 201$$

Man löst das Kaliumperchlorat mit ungefähr der 7fachen Menge heissen Wassers in einer geräumigen Porzellanschale auf und setzt unter Umrühren Kieselflusssäure in geringem Ueberschuss hinzu. Das Kochen wird unter Ersatz des verdampften Wassers so lange fortgesetzt, bis sich harte Theilchen von Kaliumperchlorat nicht mehr erkennen lassen. Die nach dem Erkalten von dem gallertartigen Brei von Kieselfluorkalium durch Filtriren oder Dekantiren getrennte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade möglichst koncentrirt und dann an einem kalten Orte 24 Stunden stehen gelassen, in welcher Zeit sich alles noch vorhandene Kali als Kieselfluorkalium und zum kleinen Theil als Kaliumperchlorat abgesetzt haben wird. Nach Filtriren durch ein Asbestfilter wird die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und die noch vorhandene Kieselflusssäure und Schwefelsäure (als Verunreinigung der Kieselflusssäure) mit Chlorbaryumlösung kalt ausgefällt. Ein kleiner Ueberschuss an Chlorbaryum ist empfehlenswerth. Die nach einigen Stunden geklärte Lösung wird nun so weit eingedampft, bis Salzsäuredämpfe nicht mehr entweichen und sich weisse Nebel von Ueberchlorsäure zeigen. Beim Erkalten scheiden sich noch zuweilen Reste von Kaliumperchlorat und Nadeln von Natriumperchlorat aus. Die hiervon durch Filtriren zu befreiende koncentrirte Säure wird endlich mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, wobei sich noch etwa gelöst gebliebenes Kieselfluorbaryum und Baryumsulfat nach 1—2 Tagen abscheiden. Nach nochmaligem Filtriren ist das Reagens fertig.

Kreider (cf. S. 456) schlägt zur Darstellung von Ueberchlorsäure folgende Arbeitsweise vor:

100—300 g Natriumchlorat werden in einer Glasretorte so hoch erhitzt, bis sich Sauerstoff entwickelt. Nach einiger Zeit — etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden — wird die Schmelze vollkommen fest, ein Zeichen, dass die Umsetzung des Chlorats zu Perchlorat und Chlorid vollendet ist. Die Masse wird nach dem Erkalten in eine geräumige Porzellanschale gespült und mit einer genügenden Menge Salzsäure zur Reduktion noch vorhandenen Chlorats behandelt. Alsdann wird der ganze Inhalt auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme unter fleissigem Rühren zur Trockne eingedampft. Der zerriebene Rückstand wird mit möglichst koncentrirter Salzsäure im Ueberschuss behandelt, um Ueberchlorsäure in Freiheit zu setzen und Chlornatrium unlöslich zu machen. Die Trennung der Säure vom Salz geschieht durch Filtration mittels eines Gooch'schen Tiegels. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zur

Entfernung sämmtlicher Salzsäure und bis zum Auftreten der weissen Ueberchlorsäuredämpfe eingedampft[1]).

Von weiteren Vorschlägen zur Bestimmung des Kalis, denen eine Abscheidung als Kaliumplatinchlorid nicht als Grundlage dient, sind noch die folgenden zu nennen.

Die lange Zeit in der Stassfurter Kaliindustrie übliche Abscheidung des Kalis als Kaliumhydrotartrat wurde von Frank[2]), Fleischer[3]) und besonders von Bayer[4]) wesentlich verbessert. Bayer setzt der kalihaltigen Lösung so viel Natriumkarbonat zu, als den vorhandenen Säuren entspricht, und hierauf Essigsäure und Weinsäure im Ueberschuss. Nach Erhitzen der Flüssigkeit wird so viel absoluter Alkohol zugefügt, dass sein Gehalt 25 Proc. ausmacht. Die nach 2 Stunden klar abgesetzte Lösung wird filtrirt, der Niederschlag mit 25 Proc. Alkohol vom Natriumbitartrat befreit und schliesslich mit 50 Proc. Alkohol ausgewaschen. Niederschlag sammt Filter werden mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrirt.

Die Alaunprobe[5]), welche ebenfalls viele Jahre in den Stassfurter Fabriken in Gebrauch war, besteht darin, dass man das zu untersuchende Kalisalz in Alaunmutterlauge auflöst, so weit eindampft, bis sich eine Salzhaut bildet, auskrystallisiren lässt und das abgeschiedene Salz nach dem Auswaschen — zuerst mit Mutterlauge, darauf mit Wasser — trocknet, wägt und auf Chlorkalium berechnet.

Die Abscheidung des Kalis als Kieselfluorkalium wird nach Rose[6]) aus der koncentrirten Kalisalzlösung mit einem Ueberschuss von reiner Kieselflusssäure und der gleichen Menge Alkohol bewirkt. Der gelatinöse Niederschlag von Kieselfluorkalium wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 50 Proc. Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zu erwähnen sind noch: Die Fällung des Kalis als Kaliumpikrat nach Hager[7]), als Kaliumwismuthhyposulfit nach Carnot[8]) und Campari[9]) und die Bestimmung des Chlorkaliums durch die verschiedene Temperaturerniedrigung beim Auflösen des Chlorkaliums und Chlornatriums in Wasser nach Gay-Lussac.

---

[1]) Das Salzbergwerk Neustassfurt bei Löderburg fabricirt reine Ueberchlorsäure zu einem Preise von 12 Mark das Kilogramm bei einem spec. Gew. von 1,125.

[2]) Dingler's pol. J. 183, 40.

[3]) Ztschr. f. anal. Ch. 9, 331.

[4]) Chem. Ztg. 1893, 686.

[5]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1866, 273.

[6]) Journ. f. pr. Ch. 102, 7.

[7]) Pharm. Centr. 22, 225.

[8]) Compt. rend. 1878, No. 7.

[9]) Ztschr. f. anal Ch. 23, 60.

Specieller Theil.

I. Stassfurter Salze.

A. Rohsalze (Carnallit, Kainit, Sylvinit, Hartsalz, Bergkieserit).

Bei der Untersuchung der Rohsalze empfiehlt es sich, eine möglichst grosse Probe in Arbeit zu nehmen.

a) Platinmethode.

In den Stassfurter Laboratorien wägt man nach Precht's Vorschlag mit Vorliebe solche Mengen der zu untersuchenden Salze ab, dass ein Berechnen des Gehalts an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat aus dem Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages nicht nöthig ist. 1 mg Kaliumplatinchlorid soll 0,1 Proc. an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat anzeigen. Unter Zugrundelegung der Faktoren zur Berechnung des Gehalts an Chlorkalium, Kaliumsulfat bezw. Kali aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid mit 0,3056; 0,3569 bezw. 0,1928 nehme man Multipla dieser Zahlen als abzuwägende Menge, je nachdem der Gehalt in Procenten Chlorkalium oder Kaliumsulfat angegeben werden soll. Man hat dabei noch den Vortheil, mit der Menge des Zusatzes an Platinchlorid nicht wechseln zu müssen, ganz gleich, ob auf Chlorkalium- oder Kaliumsulfatgehalt berechnet werden soll.

Der Gang der Untersuchung der Kalirohsalze auf Kali ist folgender: 30,56 g[1]) Carnallit oder Bergkieserit bezw. 35,69 g Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden im 500 ccm-Kolben mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm koncentrirter Salzsäure[2]) kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der Lösung bezw. des Filtrats werden im 200 ccm-Kolben mit Chlorbaryum — wie auf S. 472

[1]) Für gewöhnlich und wenn die Probe fein zerrieben ist, genügen 7,6405 g bezw. 8,9235 g zur Analyse. Man löst im 500 ccm-Kolben unter Zusatz von Salzsäure kochend und fällt die Schwefelsäure, wie unten beschrieben aus; 20 ccm des Filtrats werden zum Eindampfen verwendet.

[2]) Es macht keinen Unterschied, ob die Rohsalze in reinem oder salzsäurehaltigem Wasser gelöst werden. Da aber der Lösung vor dem Ausfällen der Schwefelsäure doch Salzsäure zugesetzt werden muss, so liegt kein Grund vor, die Salzsäure erst nach dem Lösen zuzufügen.

ausführlich beschrieben ist — ausgefällt, bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm des Filtrats (= 0,3056 g bezw. 0,3569 g Substanz) in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser nach Zusatz einer genügenden Menge Platinchloridlösung[1]) auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken so weit eingedampft, bis dass der Rückstand syrupdick ist und keine Salzsäure mehr entweichen lässt. Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu einem Krystallkuchen. Eine Bildung von grösseren Krystallen von Natriumplatinchlorid ist nach Möglichkeit zu vermeiden, da hierdurch die Leichtigkeit des Auswaschens leidet. Der Rückstand wird mit einem unten verbreiterten Glasstabe zuerst ohne Zusatz von Alkohol zerdrückt, dann mit etwa 20 ccm Alkohol tüchtig zerrieben und durchgerührt und die Waschflüssigkeit durch ein bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz — wozu ungefähr 1 Stunde nöthig ist — getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt,

Fig. 117.

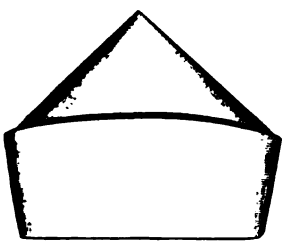
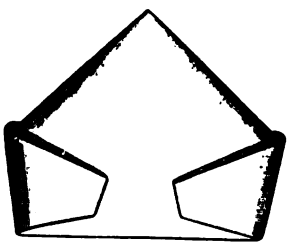


Fig. 118.



wobei Sorge zu tragen ist, dass die Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Ein noch 2—3 Mal wiederholtes Durchrühren des Niederschlages genügt zum vollständigen Wegwaschen der löslichen Platindoppelsalze. Noch schneller wird dies Ziel erreicht, wenn beim zweiten Aufguss von Alkohol die Schale mit Inhalt auf dem Wasserbade so weit erwärmt wird, dass der Alkohol beinahe siedet. Ein Minderbefund von Kaliumplatinchlorid ist dabei nicht zu befürchten, da durch die erste kalte Dekantation der bei weitem grösste Theil der Stoffe entfernt ist, welche ein Lösen von Kaliumplatinchlorid in heissem Alkohol befördern könnten. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun auf das Filter gespült, nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrirpapier bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet — wozu in der Regel 20 Minuten genügen — und warm gewogen.

Man faltet vor dem Trocknen das Filter zweckmässig in der Art zusammen, wie Fig. 117 und 118 in Vorder- und Rückansicht zeigen.

[1]) Man verwendet in der Regel eine Lösung, welche in 10 ccm 1 g Platin enthält. Für die obigen Mengen würden 6 ccm mehr als genügend sein. Dieser Ueberschuss ist aber des leichteren Auswaschens wegen zu empfehlen.

Es wird dadurch ein Herausfallen des Niederschlages vermieden — 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proc. Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat. —

b) Ueberchlorsäure-Methode.

13,455 g Carnallit oder Bergkieserit bezw. 15,7225 g Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden im 500 ccm-Kolben, wie bekannt, mit Chlorbaryum ausgefällt[1]). 20 ccm des Filtrat (= 0,5382 g bezw. 0,6289 g Substanz) werden in einer flachen Glasschale von etwa 10 cm Durchmesser mit der $1^1/_2$ fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nöthigen Ueberchlorsäure auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weisse Nebel von Ueberchlorsäure entwickeln. Der erkaltete Rückstand wird nun mit 96% Alkohol ausgewaschen, dem 0,2% Ueberchlorsäure zugesetzt ist. Man übergiesst das Salz in der Schale zuerst mit etwa 20 ccm Alkohol, zerreibt tüchtig, reinigt weiter durch Dekantiren und bringt den Niederschlag auf ein wie bei der Platinmethode behandeltes Filter. Schliesslich werden Filter und Niederschlag mit möglichst wenig reinem Alkohol zur Verdrängung der Ueberchlorsäure abgespritzt, getrocknet und gewogen wie bei der Platinmethode.

Auch hier entspricht 1 mg Kaliumperchlorat 0,1% Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat.

c) Vollständige Analyse der Rohsalze.

Man löst 100 g Salz unter Kochen in etwa 500 ccm Wasser, filtrirt die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 l auf. Ein Theil der Flüssigkeit wird zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der bekannten Methode durch Fällen mittels Chlorbaryum und ein anderer Theil zur Kalk- und Magnesiabestimmung[2]) benutzt. Behufs Bestimmung der Chloralkalien fällt man aus 100 ccm der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in einem

[1]) Wie schon erwähnt, ist ein kleiner Ueberschuss von Chlorbaryum ohne Nachtheil. Schwefelsäure muss dagegen vollständig entfernt werden.

[2]) Eine sehr genaue, von Precht in die Praxis eingeführte Bestimmungsweise von Magnesiumsalzen (auch im Kieserit) ist die folgende: 10 g fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa bis zu 2 Dritteln mit Wasser gefüllten 500 ccm-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50—60 ccm Doppelt-Normalkalilauge und bei hohem Kalkgehalt mit 20 ccm einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde filtrirt. 50 ccm des Filtrats werden sodann mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt. Zu dem gefundenen Inhalt an Magnesiumsulfat sind 0,2% hinzuzuaddiren.

500 ccm Kolben vollständig aus, ohne einen Ueberschuss des Fällungsmittels anzuwenden. Von der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden 50 ccm (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Chlormagnesium durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumkarbonat, um den gebildeten Aetzkalk in Calciumkarbonat überzuführen. Die von Kalk und Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen. Das in ihnen enthaltene Chlorkalium wird mit Platinchlorid oder Ueberchlorsäure wie bekannt bestimmt. Nach Abzug dieser Menge von den Gesammtchloralkalien ergiebt sich der Gehalt an Chlornatrium. Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Rohsalze werden in der Weise bestimmt, dass 10 g Salz mit heissem Wasser behandelt und die ungelöst bleibenden Stoffe auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden.

Zur Wasserbestimmung werden 10 g im Platintiegel mit einer gewogenen Schicht ausgeglühten Bleioxyds bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 10 Minuten über kleiner Flamme bei dunkler Rothglut erhitzt. Der Glühverlust giebt den Wassergehalt an; oder man glüht 10 g, bestimmt den Gewichtsverlust, löst die geglühte Masse in Wasser und titrirt den Chlorgehalt, um zu bestimmen, wie viel Chlormagnesium beim Glühen zersetzt wurde. Die Differenz des Chlorgehaltes in der ungeglühten und geglühten Probe wird unter Berücksichtigung des Verlustes an Wasserstoff und der Aufnahme an Sauerstoff von dem Glühverlust in Abzug gebracht; der Rest ist Wasser.

Die Berechnung der Salze beim Kainit und Sylvinit wird in der Weise ausgeführt, dass von der Gesammtmenge der gelösten Schwefelsäure zunächst diejenige Schwefelsäure in Abzug gebracht wird, welche der gefundenen Calciummenge entspricht. Der Rest der Schwefelsäure wird in zwei Theile getheilt, um danach den Gehalt an Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat nach molekularen Verhältnissen, wie diese Salze im Kainit und Schönit vorhanden sind, zu berechnen. Bleibt Kalium übrig, welches nach dieser Berechnung nicht an Schwefelsäure gebunden ist, so ist solches als Chlorkalium vorhanden. Das nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesium ist ebenfalls auf Chlormagnesium zu berechnen. Bei dieser Berechnung ergiebt sich, wie viel Kalium einerseits als Kainit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$) und als Schönit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $6H_2O$) und andererseits als Chlorkalium vorhanden ist. Das Natrium wird als Chlornatrium angegeben.

Die Berechnung der Salze im Carnallit und Bergkieserit findet in der Weise statt, dass das gefundene Calcium auf Calciumsulfat und die nicht an Calcium gebundene Schwefelsäure auf Magnesiumsulfat verrechnet

wird. Das nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesium wird als Chlormagnesium angegeben.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine besondere Methode für die Bestimmung des Kaliumsulfats in Kainit erwähnt, welche auf dem Salzwerk Neustassfurt in Anwendung gebracht ist. Sie ist allerdings allgemeiner Verwendung nicht fähig, sondern nur dann zu gebrauchen, wenn es sich um die Untersuchung des aus den reinen Partien des Lagers geförderten Kainits handelt. Diese Methode beruht darauf, dass hier der Kainit nur durch wechselnde Mengen von Steinsalz und nicht durch Polyhalit und Sylvin verunreinigt, dass dagegen der Gehalt der übrigen, in geringen Mengen auftretenden Bestandtheile an Anhydrit und Thon in den verschiedenen Schichten des Lagers ein gleichbleibender ist. In solchen Fällen kann man auf Grund des Unterschiedes des Chlorgehaltes im reinen Kainit und Steinsalz schon durch eine einfache Chlorbestimmung im Kainit den Gehalt desselben an Kaliumsulfat hinreichend genau ermitteln. Da der Chlorgehalt im reinen Kainit nach der Formel: K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $6H_2O$ 14,28% und im Steinsalz 60,61% beträgt, so entspricht der Zunahme von 1% Chlor eine Abnahme an Kaliumsulfat von 0,76% und eine Zunahme an Chlornatrium von 2,16%.

B. Zwischenprodukte.

Die Untersuchung der bei der Verarbeitung der Rohsalze auf concentrirte Kalisalze auftretenden Zwischenprodukte, Laugen, Rückstände u. s. w. wird analog den für die Analyse der Rohsalze gegebenen Vorschriften vorgenommen. Enthalten diese Produkte wenig Kali und viel Chlornatrium, so ist die Finkener'sche Methode mit Vortheil anzuwenden, indem die kalisalzhaltige Lösung ohne vorherige Abscheidung der Schwefelsäure mit einer nur zur Fällung des Kalis ausreichenden Menge Platinchlorid versetzt wird, und nach dem Auswaschen des Verdampfungsrückstandes eine Reduktion des Kaliumplatinchlorids und Wägung des Platins stattfindet.

C. End- und Nebenprodukte.

1. Chlorkalium.

a) Platinmethode.

7,6405 g der fein zerriebenen Probe werden zu 500 ccm aufgelöst. Bei Salzen, die mehr als 0,5% Schwefelsäure (SO_3) enthalten, ist eine vorherige Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen durch Ausfällen mit salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung erforderlich. 20 ccm (= 0,3056 g Salz) der Lösung bezw. des Filtrats werden mit 5 ccm Platinchloridlösung (1:10) eingedampft. Das Verdampfen

kann ohne Gefahr bis zur Trockne fortgesetzt werden (Unterschied gegen Rohsalze), da neben Kaliumplatinchlorid der Hauptmenge nach nur noch Natriumplatinchlorid vorhanden ist, welches bekanntlich in entwässertem Zustande durch Alkohol leichter gelöst wird als in wasserhaltigem.

Die weitere Verarbeitung des Rückstandes geschieht in derselben Weise, wie bei den Rohsalzen beschrieben ist. Eine Anwendung von heissem Alkohol zum Auswaschen ist auch hier sehr zu empfehlen. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 % Chlorkalium.

b) Ueberchlorsäuremethode.

13,455 g der fein zerriebenen Probe werden unter Zusatz von 3—4 ccm salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung (122 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ mit 50 ccm koncentrirter Salzsänre zu 1000 ccm aufgefüllt) zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm (=0,5382 g Salz) des Filtrats werden in einer flachen Glasschale (von der Form der Porzellanschalen) mit der $1^1/_2$ fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nöthigen Ueberchlorsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand wie bei „Rohsalze" angegeben behandelt. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 % Chlorkalium.

c) Nebenbestandtheile.

Bestimmung des Chlornatriums in hochprocentigem Chlorkalium.

Die hier folgende Bestimmungsmethode des Chlornatriums ist nur bei der Untersuchung von 95—99 procentigem Chlorkalium zu verwenden. Sie ist eine Abänderung der von Röttger und Precht (Ber. chem. Ges. 1885, 2076) empfohlenen Methode und beruht auf der höheren Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol gegenüber dem Chlorkalium. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die folgenden:

Bei 15° lösen sich in 100 Th. Alkohol von

	90	92,5	95 Gew.-Proc.
an Chlornatrium	0,345	0,223	0,146 Th.
an Chlorkalium	0,073	0,043	0,028 -

Nach der Röttger-Precht'schen Methode werden 20 g des fein zerriebenen Chlorkaliums in einem 110 ccm-Kolben mit etwa 80 ccm 90% Alkohol $^1/_2$ Stunde lang tüchtig geschüttelt. Zur Ausfällung der vorhandenen Magnesiumsalze wird $^1/_2$ ccm einer 10% Kaliumkarbonatlösung zugesetzt, nochmals tüchtig geschüttelt und mit 90 % Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm (= 10 g Salz) der Lösung werden in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft, schwach geglüht, gewogen und durch Bestimmung des Chlorkaliums im Rückstand der Chlornatriumgehalt im ursprünglichen Salz indirekt festgestellt.

Um ein längeres Schütteln des Salzes mit 90% Alkohol zu umgehen und gleichzeitig ein leichtes Lösen des Chlornatriums zu bewirken, verfährt man im Laboratorium des Kalisyndikats folgendermaassen:

12,5 g Chlorkalium werden in einem 255 ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, welche etwa 90 mg Kaliumkarbonat[1]) gelöst enthalten, kochend gelöst; der heissen Lösung wird nun unter Umschwenken absoluter Alkohol zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und tüchtig etwa 1 Minute geschüttelt. Von dem filtrirten Inhalte werden 100 ccm (= 5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure (zur Neutralisation des gelösten Kaliumkarbonats) in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird entweder das Chlorkalium in bekannter Weise mittels Platinchlorids oder Ueberchlorsäure bestimmt und aus der Differenz das Chlornatrium berechnet, oder durch Titration der Gesammtalkalien mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung festgestellt.

Bestimmung von Chlormagnesium bezw. Magnesiumsalzen im Chlorkalium.

Zur Feststellung des Gehaltes an Magnesiumsalzen bezw. Chlormagnesium im Chlorkalium werden 25 g Salz in einem 500 ccm-Kolben aufgelöst und mit 10 ccm Doppelt-Normalkalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit filtrirt ist, titrirt man 50 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

Bestimmung von Wasser im Chlorkalium.

Man verfährt, wie bei der Wasserbestimmung in den Rohsalzen beschrieben ist, mit dem Unterschied, dass nur bei chlormagnesiumreichen Salzen eine Ueberschichtung derselben mit Bleioxyd vorgenommen werden muss.

Bestimmung des Unlöslichen im Chlorkalium.

Zur Feststellung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Chlorkaliums werden 10 g mit heissem Wasser gelöst und der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Die Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure

wird in bekannter Weise ausgeführt.

[1]) Ein grösserer Ueberschuss von Kaliumkarbonat kann ein theilweises Wiederausscheiden des gelösten Chlornatriums zur Folge haben.

2. Schwefelsaures Kali.

Allgemeine Bemerkungen über die Untersuchung von Kalisalzen mit hohem Schwefelsäuregehalt.

Bei der Bestimmung des Kalis in Verbindungen mit hohem Schwefelsäuregehalt liegt, falls das Kali in Form von Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat abgeschieden werden soll, der Schwerpunkt des ganzen Untersuchungsganges in der Abscheidung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryumlösung. Bei der Platinmethode ist ein kleiner Rest (etwa 0,5 Proc. SO_3) nicht ausgefällter Schwefelsäure ohne nachtheilige Wirkung, während — wie bereits bemerkt — bei der Ueberchlorsäuremethode ein kleiner Ueberschuss von Chlorbaryum ohne Einfluss auf das Analysenergebniss ist. Die Bedenken, welche gegen das in der Stassfurter Kaliindustrie gebräuchliche Verfahren der Ausfällung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryum geltend gemacht werden, sind nicht berechtigt. Bei einiger Uebung und Innehalten der weiter unten gegebenen Vorschrift ist es ein Leichtes, ein genaues Abscheiden der Schwefelsäure herbeizuführen und richtige Ergebnisse zu erzielen. Um ein Niederreissen von Kali durch Baryumsulfat möglichst zu vermeiden, geschieht die Ausfällung in stark salzsaurer Lösung[1]). Abweichend hiervon wird im Laboratorium der Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln bei der Untersuchung von Rohsalzen eine Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chloride in neutraler Lösung vorgenommen, indem z. B. 10 g Carnallit in einem 250 ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser über einer kleinen Flamme zum Kochen gebracht und aus einer darüber hängenden Bürette mit einer neutralen Lösung von 127 g $BaCl_2, 2H_2O$ im Liter (1 ccm = 50 mg SO_4) ausgefällt wird. Die Benutzung dieser neutralen Lösung hat den Vortheil, dass man ein Merkmal zur Erkennung des Punktes hat, wann sämmtliche Schwefelsäure ausgefällt ist. Tritt dieser Zeitpunkt ein, so wird die Wandung der hochsteigenden Dampfblasen, welche bislang durchscheinend waren, plötzlich undurchsichtig. Zur Vorsicht setzt man noch einige Tropfen Chlorbaryumlösung mehr hinzu. Nach dem Abkühlen wird nur bis zur Marke aufgefüllt. Der Fehler, welcher durch Nichtbeachtung des Volumens von Baryumsulfat entsteht und der entgegengesetzt wirkende, welcher aus der Fällung in neutraler Lösung hervorgeht, heben sich auf.

[1]) 122 g $BaCl_2, 2H_2O$ mit 50 ccm konc. Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt. — Man achte auf eine etwaige Verunreinigung des Chlorbaryums durch Kalisalze.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia.

a) Platinmethode.

8,9235 g der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 ccm-Kolben unter Zusatz von 20 ccm koncentrirter Salzsäure mit etwa 350 ccm Wasser kochend gelöst. In die im Kochen zu haltende Salzlösung lässt man aus einer Glashahnbürette Chlorbaryumlösung tropfenweise zufliessen. Die Anzahl der zur Ausfällung der Schwefelsäure nöthigen Kubikcentimeter Chlorbaryumlösung ist annähernd aus der Art des zu untersuchenden Kalisalzes vorher zu bestimmen, so dass die grösste Menge Chlorbaryum ohne Prüfung zugesetzt werden kann. Die letzten Kubikcentimeter lässt man vorsichtig zutröpfeln und prüft von Zeit zu Zeit, wie weit die Ausfällung vorgeschritten ist. Ob die Schwefelsäure gefällt ist, erkennt man mit grosser Schärfe daran, dass ein Körnchen Chlorbaryum in der durch Absetzen des Baryumsulfatniederschlages geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ist Schwefelsäure auch nur in ganz geringer Menge noch vorhanden, so bewirkt das hineinfallende Körnchen eine deutlich erkennbare Trübung, welche sich wie ein Schleier von oben nach unten durch die Flüssigkeit zieht. Ein etwaiger Ueberschuss an Chlorbaryum ist durch einige Tropfen Schwefelsäure zu entfernen. Nach beendeter Ausfällung und Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm (= 0,3569 g Salz) der filtrirten Lösung wie gewöhnlich mit 5 ccm Platinchloridlösung (1 : 10) weiter behandelt. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proc. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali (90—97 Proc.) 0,3 Proc. hinzuzuaddiren, während bei schwefelsaurer Kalimagnesia eine Korrektion nicht erforderlich ist.

b) Ueberchlorsäuremethode.

15,7225 g Salz werden in einem Literkolben unter Zusatz von 30 ccm koncentrirter Salzsäure mit etwa 700 ccm Wasser kochend gelöst. (Ein 500 ccm-Kolben würde für den bedeutenden Baryumsulfatniederschlag nicht geräumig genug sein.) Die weitere Behandlung ist dieselbe wie unter a) angegeben, mit dem Unterschiede, dass anstatt 20 ccm des Filtrats 40 ccm (= 0,6289 g Salz) mit der genügenden Menge Ueberchlorsäure einzudampfen sind. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 Proc. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt sind wie unter a) 0,3 Proc. hinzuzuaddiren.

Die Nebenbestandtheile des schwefelsauren Kalis bezw. der schwefelsauren Kalimagnesia (Magnesia, Kalk, Natron, Schwefelsäure, Chlor, Wasser und Unlösliches) werden in bekannter Weise bestimmt.

Calcinirte Düngesalze (Kalidünger).

Die Untersuchung der calcinirten Düngesalze unterscheidet sich nur unwesentlich von der des schwefelsauren Kalis. Je nachdem der Kaligehalt als Chlorkalium oder als Kaliumsulfat angegeben werden soll, werden entweder 15,281 g (für Chlorkalium) oder 17,847 g (für Kaliumsulfat) in Arbeit genommen, wenn das Kali als Kaliumplatinchlorid abgeschieden werden soll. Wird Ueberchlorsäure vorgezogen, so werden die Mengenverhältnisse entsprechend geändert. Da die calcinirten Düngesalze einen grossen Theil von in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen enthalten, welche den Endpunkt beim Ausfällen der Schwefelsäure schwer erkennen lassen, ist es rathsam, die salzsaure Lösung der Düngesalze vor dem Ausfällen zu filtriren. Man verfährt demnach (bei Anwendung der Platinmethode) folgendermaassen:

15,281 g bezw. 17,847 g der Probe werden in einem 500 ccm-Kolben unter Zusatz von 10 ccm koncentrirter Salzsäure in Wasser gelöst, zu 500 ccm aufgefüllt, filtrirt und 250 ccm (= 7,6405 g bezw. 8,9235 g Salz) des Filtrats in einem 500 ccm-Kolben in bekannter Weise mit Chlorbaryum ausgefällt, bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und 20 ccm des Filtrats mit 6 ccm Platinchloridlösung (1 : 10) eingedampft. Eine Addition zu dem gefundenen Gehalt an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat ist nicht erforderlich.

Die Feststellung der übrigen Bestandtheile der calcinirten Düngesalze geschieht in der mehrfach erwähnten Weise. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist auf einen eventuellen hohen Chlormagnesiumgehalt Rücksicht zu nehmen.

II. Kalisalpeter.

A. Rohstoffe.

1. Chilisalpeter[1]).

Der Chilisalpeter wird mit einem Mindestgehalt von 95 Proc. Natriumnitrat gehandelt. Die in Hamburg und auch in Chile übliche Methode zur Bestimmung des Natriumnitrats ist eine Restmethode, d. h. es werden die Beimengungen ermittelt und der Rest als Natriumnitrat berechnet. Als fremde Bestandtheile gelten: Wasser, Unlösliches, Chlornatrium, Natriumsulfat, Kaliumperchlorat.

(Ueber direkte Bestimmung des Natriumnitrats bezw. des Stickstoffs siehe S. 273 ff.)

[1]) Vgl. über Analyse von Chilisalpeter, besonders über die durch die Restmethode begangenen Fehler, auch S. 270 ff.

Wasser. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts werden 50 g der gut gemischten Probe etwa 2 Stunden lang bis zur Gewichtskonstanz bei 120° getrocknet. Der Gewichtsverlust ergiebt den Wassergehalt.

Unlösliches. Der getrocknete Salpeter wird in heissem Wasser gelöst und die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt; der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen.

Chlor. Das Filtrat wird auf 500 ccm aufgefüllt und 20 ccm der Lösung = 2 g Salpeter mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titrirt.

Schwefelsäure. 100 ccm der Lösung werden zur Schwefelsäurebestimmung mittels Chlorbaryum benutzt.

Perchlorat. Seit einigen Jahren ist als regelmässige Beimengung des Salpeters auch Kaliumperchlorat erkannt worden, dessen als obligatorisch angesehene Gehaltsermittlung und Anrechnung als fremder Bestandtheil eine ganze Reihe von Untersuchungsmethoden ins Leben gerufen hat[1]).

Jod und Brom. Die Untersuchung des Salpeters auf Jod- und Bromverbindungen geschieht durch Lösen des Salpeters in Wasser, Reduktion etwa vorhandener Jodsäure durch Zink, darauf folgendes Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff.

Kaliumnitrat. In fast jedem Chilisalpeter sind grössere oder geringere Mengen Kaliumnitrat enthalten, von 0,5—6 und mehr Procent. Hierdurch wird der Gehalt des Salpeters an Stickstoff mitunter erheblich herabgedrückt[2]), was bei allen Verwendungen, wo nur der Stickstoffgehalt in Frage kommt, z. B. zur Darstellung von Salpetersäure oder Schwefelsäure, in der Landwirthschaft als Düngemittel, eine Rolle spielt. Es ist deshalb durchaus erforderlich, eine direkte Bestimmung der Salpetersäure bezw. des Stickstoffs vorzunehmen.

Die Bestimmung des Kaligehalts erfolgt durch Eindampfen des Salpeters mit koncentrirter Salzsäure zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser und Behandeln, wie unter Chlorkalium S. 468 angegeben ist.

2. Chlorkalium.

Zur Darstellung von Kalisalpeter wird Chlorkalium mit einem Mindestgehalt von 80 Proc. und einem Höchstgehalt von so viel Magnesiumsalzen, als 0,5 Proc. Chlormagnesium entspricht, verwandt. Ueber Untersuchung desselben s. S. 468.

---

[1]) Vgl. darüber S. 283 ff.

[2]) Vgl. S. 271.

B. Zwischenprodukte.

Die Untersuchungsmethode der festen Zwischenprodukte des halbraffinirten Kalisalpeters ist dieselbe, wie die des Chilisalpeters, d. h. man bestimmt die Beimengungen: Wasser, Unlösliches, Chlornatrium, schwefelsaure Salze (selten oder nur in Spuren vorhanden), und der Rest wird als Kaliumnitrat berechnet.

Die Untersuchung der Salpeterlaugen ist etwas umständlicher und bezweckt hauptsächlich, festzustellen, ob die Laugen neutral sind, d. h. keinen einseitigen Ueberschuss an Natriumnitrat oder Chlorkalium enthalten. Zu dem Zwecke muss der Kali- und Salpetersäuregehalt bestimmt werden. Zur Kalibestimmung fälle man aus 20 ccm der Lauge in einem 250 cc-Kolben die Schwefelsäure genau mit Chlorbaryum aus, fülle bis zur Marke auf und nehme 10 ccm des Filtrats zum Eindampfen mit der genügenden Menge Platinchloridlösung. Das gefundene Kali wird als Kaliumnitrat berechnet.

Der Salpetersäuregehalt wird nach einer der bekannten Methoden ermittelt, s. S. 273 ff. Der Befund an Salpetersäure wird auf Kaliumnitrat berechnet. Aus dem gefundenen Kali- und Salpetersäuregehalt ist nun leicht festzustellen, ob in den Laugen ein Ueberschuss an Natriumnitrat oder Chlorkalium vorhanden ist.

Eine Jodbestimmung in den Laugen nehme man in der Weise vor, dass man zu 20 ccm Lauge im Scheidetrichter (ungefähr 200—250 ccm Inhalt) etwa 20 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzt, durch geringe Mengen rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure das Jod befreit und durch Schütteln von dem Schwefelkohlenstoff aufnehmen lässt. Letzterer wird mit Hülfe eines zweiten Scheidetrichters mit Wasser ausgewaschen und dann direkt mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titrirt. Oder man fälle in 20 ccm Lauge das Jod durch Kupfersulfat als Kupferjodür, wasche letzteres mit heissem Wasser aus und bestimme das Jod durch Zersetzen mit Eisenoxydammoniakalaun und Schwefelsäure.

Das bei der Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium entstehende Abfallsalz (Chlornatrium) enthält noch etwa 1—3 Proc. unzersetztes Chlorkalium und geringe Mengen Kaliumnitrat (0,25—0,75 Proc.), die sich durch Waschen nicht mehr entfernen lassen. Das Kali wird auf gewöhnliche Weise mit Platinchlorid bestimmt. Zur Salpetersäurebestimmung werden 50 g des Abfallsalzes zu 500 ccm aufgelöst und 50 ccm der Lösung (= 5 g Salz) weiter verarbeitet.

C. Endprodukt (Kalisalpeter).

Der raffinirte Kalisalpeter soll bis auf einen kleinen Chlorgehalt frei von allen Beimengungen sein. Der Chlorgehalt darf 0,0066 Proc. = 0,011 Proc. Chlornatrium nicht übersteigen. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 0,25 Proc. betragen.

Die Prüfung des Kalisalpeters geschieht in folgender Weise:

Feuchtigkeit. 10 g Salpeter werden 2 Stunden lang bei 120 bis 130° getrocknet.

Chlor. 100 g Salpeter werden in Wasser gelöst, mit Silberlösung gefällt und der Niederschlag durch Wägung bestimmt.

Die Feststellung einer Verunreinigung durch unlösliche Bestandtheile, Sulfate, Kalk, Magnesia und Natron (mit antimonsaurem Kali) wird in üblicher Weise ausgeführt. Man nehme nicht unter 100 g Salpeter zu jeder Bestimmung.

Ein etwaiger Gehalt an Perchlorat wird nach einer der beim Chilisalpeter angegebenen Methoden festgestellt.

Zur Prüfung auf Kaliumchlorat werden 10 g fein gepulverten Salpeters in einem Porzellantiegel, der durch kaltes Wasser gekühlt wird, mit 20—25 ccm reiner koncentrirter Schwefelsäure gerührt. Die Säure muss fortwährend vollständig farblos erscheinen und darf durchaus keine gelbe Färbung annehmen.

III. Pottasche.

A. Rohstoffe.

1. Stassfurter Chlorkalium und Kaliumsulfat.

Siehe unter I., C., S. 468.

Bei Verwendung des aus Chlorkalium mittels Schwefelsäure hergestellten Sulfats ist zur Ermittelung des darin enthaltenen Natriumsulfats eine vollständige Analyse nicht zu umgehen. Man bestimmt den Gesammtkali- und Gesammtschwefelsäuregehalt in bekannter Weise: Chlor, freie Säure, Wasser und Unlösliches wie beim Natriumsulfat S. 371. Die dem gefundenen Chlorgehalt äquivalente Menge Kali wird vom Gesammtkali abgezogen und der Rest als Kaliumsulfat berechnet. Die freie Säure und die im Kaliumsulfat enthaltene Schwefelsäure wird von dem Gesammtschwefelsäuregehalt subtrahirt und die Differenz als Natriumsulfat berechnet.

Das aus Schlempekohle stammende Chlorkalium enthält noch grössere Mengen von Sulfat und etwas Karbonat. Man bestimmt Kali.

Chlor, Schwefelsäure und Alkalinität und berechnet daraus die einzelnen Bestandtheile.

Auch bei dem aus Schlempekohle gewonnenen Sulfat, welches noch Chlorkalium, Kalium- und Natriumkarbonat enthält, werden die einzelnen Stoffe in gleicher Weise ermittelt, indem man Gesammtalkalinität, Schwefelsäure-, Chlor- und Kaligehalt feststellt, Chlor und Schwefelsäure als Chlorkalium und Kaliumsulfat berechnet und das in ihnen enthaltene Kali vom Gesammtkali in Abzug bringt, den Rest als Kaliumkarbonat und die Differenz zwischen der dem Kaliumkarbonat entsprechenden Alkalinität und der Gesammtalkalinität als Natriumkarbonat in Rechnung stellt.

2. Kalkstein und Kohle.

Siehe S. 366.

3. Schlempekohle.

Bei der stark hygroskopischen Eigenschaft der Schlempekohle ist zum Zerreiben der Probe eine angewärmte Reibschale zu verwenden.

Feuchtigkeit. Der Feuchtigkeitsgehalt kann durch sehr langes Trocknen von 10 g Probe bei 150° festgestellt werden. Man kommt schneller zum Ziel, wenn die Substanz im bedeckten Platintiegel längere Zeit bei schwacher Rothglut erhitzt wird.

Unlösliches. Der entwässerte Tiegelinhalt wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch ein gewogenes Filter filtrirt und zu 250 ccm aufgefüllt, der Rückstand auf dem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Ein Scheiden des Unlöslichen in Anorganisches und Organisches erfolgt durch Veraschen im Platintiegel.

Gesammtkali. 10 ccm der obigen Lösung werden nach Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss mit Platinchlorid oder Ueberchlorsäure wie bekannt behandelt. Ein Schwefelsäuregehalt ist vorher zu entfernen.

Chlorkalium. 50 ccm werden mit reiner Salpetersäure vorsichtig neutralisirt, dann erwärmt und erst nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator titrirt.

Kaliumsulfat. Ausser Kaliumsulfat enthält Schlempekohle noch andere Schwefelverbindungen, wie Kaliumsulfit, Kaliumthiosulfat; schlechte Sorten können auch durch Kaliumsulfid verunreinigt sein. Der Sulfatgehalt wird nach Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Wegkochen der Kohlensäure mit Chlorbaryum bestimmt. In einem anderen Theil der Lösung werden die niederen Schwefelverbindungen mittels Bromwassers oxydirt, das überschüssige Brom nach Zusatz von Salzsäure durch Kochen entfernt und dann mit Chlorbaryum gefällt. Die Differenz

zwischen beiden Bestimmungen wird als Kaliumsulfid in Rechnung gesetzt.

Die Oxydation der Schwefelverbindungen kann auch durch Eindampfen mit Natriumnitrat in einer Porzellanschale bewirkt werden.

Kaliumthiosulfat wird durch Neutralisiren der Lösung mit Essigsäure, Abscheidung des Kaliumsulfids mit Zinkacetat und Titration der vom Zinksulfid durch Filtration getrennten Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung bestimmt.

Die Gesammtalkalinität wird nach der unter „Reinere Pottasche" S. 479 gegebenen Vorschrift festgestellt. Auf Grund dieser Bestimmung und der von Gesammtkali, Chlorkalium, Kaliumsulfat bezw. Kaliumsulfid wird der Kaliumkarbonat- und Natriumkarbonatgehalt in bekannter Weise berechnet.

In den meisten Schlempekohlen ist Phosphorsäure enthalten, deren Bestimmung nach S. 481 ausgeführt wird.

B. Zwischenprodukte.

1. Pottaschschmelzen[1]).

Die Untersuchung der Pottaschschmelzen erstreckt sich im Allgemeinen auf die gleichen unter „Schlempekohle" aufgeführten Bestandtheile. Hinzu kommt noch die Feststellung eines etwaigen Gehalts an Kaliumhydroxyd (Aetzkali).

Zu diesem Zwecke löse man 5 g der zerriebenen Schmelze mit Wasser in einem 250 ccm-Kolben, versetze mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuss, fülle bis zur Marke auf und filtrire. Das zuerst durch das Filter Laufende wird zur Analyse nicht verwandt, da durch die Einwirkung des Filters der Aetzkaligehalt zu niedrig gefunden würde. Von dem dann folgenden Filtrat werden 100 ccm mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure titrirt und auf Kaliumhydroxyd berechnet[2]). Die dem gefundenen Gehalt entsprechende Menge Kaliumkarbonat ist bei der festgestellten Gesammtalkalinität mit zu berücksichtigen.

Pfeiffer[3]) verwendet zur Titration von Kaliumhydroxyd neben Kaliumkarbonat eine alkoholische Lösung von Phenacetolin, deren schmutziggrüne Farbe durch Kaliumhydroxyd in gelb, durch Kaliumkarbonat aber in rosenroth und durch Mineralsäuren wieder in goldgelb verwandelt wird. Man setzt demnach von der $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure so lange hinzu, bis an der Einfallstelle die rothe Färbung nicht mehr verschwindet. Kaliumsulfid verhält sich hierbei wie Kaliumkarbonat.

[1]) Vgl. Analyse der Sodaschmelze S. 368 ff.

[2]) Vgl. S. 74 u. 371.

[3]) Pfeiffer, Kaliindustrie 1887, 426.

2. Pottaschlauge.

Auch hier ist die Untersuchung dieselbe wie bei Pottaschschmelzen bezw. Schlempekohle. Es wird ausser den dort angeführten Bestandtheilen noch das spec. Gewicht bestimmt.

Die Feststellung des Ferrocyankaliumgehalts geschieht analog den auf S. 373 angegebenen Methoden zur Bestimmung des Ferrocyannatriums in Rohsodalauge.

3. Karbonisirte Lauge.

Vergl. unter Soda S. 375.

C. End- und Nebenprodukte.

1. Reinere Pottasche (96—98 Proc.).

Die zu untersuchende Probe wird möglichst schnell in einer vollständig trockenen, am zweckmässigsten eisernen Reibschale gleichmässig gemischt bezw. verrieben, in trockene Gläser gefüllt und sofort fest verschlossen (vgl. S. 14 ff.). Korkstopfen werden am besten durch heisses Paraffin luftdicht gemacht, da selbst unter Lackverschluss die Muster nach längerer Zeit etwas Feuchtigkeit anziehen.

Feuchtigkeit. Man erhitze 10 g der Probe in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches (in Wasser). 10 g Pottasche werden in einem Becherglase gelöst und erwärmt, das Unlösliche auf einem kleinen Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, eingeäschert und gewogen. Man kann auch das Unlösliche auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100° trocknen.

Chlorkalium. Zur Chlorbestimmung werden 2 g, bei sehr reiner Pottasche 10 g, in einem Becherglase vorsichtig mit Salpetersäure unter Zufügung eines Tropfens Methylorangelösung neutralisirt und mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung (Kaliumchromat als Indikator) titrirt. Der Umschlag ist nur dann scharf, wenn die zu titrirende Lösung eher eine Spur alkalisch als sauer erscheint. Der richtige Punkt wird nach einiger Uebung leicht getroffen (S. 114).

Kaliumsulfat. 10 g Pottasche werden in Salzsäure gelöst, filtrirt, zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise mit Chlorbaryum weiter behandelt.

Kaliumsilikat. 5 g der Probe werden in Wasser gelöst und filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale zur staubigen Trockne eingedampft und zerrieben. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt und wie bekannt bestimmt.

Gesammtalkalinität. 5 g Pottasche werden genau abgewogen, in einem 500 ccm-Kolben gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm = 0,25 g werden nun mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung (1 g Methylorange auf 1 Liter Wasser) in der Kälte titrirt. Man kann den Punkt der Sättigung sehr scharf treffen, wenn man beim tropfenweisen Zusetzen der Schwefelsäure das eben beginnende Uebergehen der gelben Lösung in ein etwas lebhafteres Rosa als Endpunkt der Reaktion ansieht[1]). Die Titerschwefelsäure wird genau mit chemisch reiner Pottasche, welche völlig entwässert war, in derselben Weise eingestellt.

Natriumkarbonat. Die Bestimmung des Natriumkarbonat-Gehalts der Pottasche wird in der Weise ausgeführt, dass man die Karbonate durch Eindampfen mit Salzsäure und erforderlichen Falls durch Ausfällen der Schwefelsäure mittels Chlorbaryum in die entsprechenden Chloride überführt und in diesen den Chlornatriumgehalt nach der auf S. 469 gegebenen Vorschrift feststellt.

Fresenius hat gelegentlich einer Untersuchung der vom Salzbergwerk Neustassfurt fabricirten Pottasche (96—98 Proc. mit 0,11 Proc. Na_2CO_3) auf Natriumkarbonat folgende Wege eingeschlagen:

a) 50 ccm Pottaschelösung, entsprechend 1 g Substanz, wurden mit Salzsäure angesäuert und die vorhandene Schwefelsäure mit einer berechneten Menge Chlorbaryum ausgefällt. Das Baryumsulfat wurde abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Chloralkalien wurden nach schwachem Glühen gewogen. Hierauf wurde das Kali in bekannter Weise mit Platinchlorid abgeschieden, das Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und ausgewaschen, das erhaltene Filtrat sammt Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand im Wasserstoffstrome gelinde geglüht und mit Wasser ausgezogen. Die erhaltene Lösung wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Filtrat und Waschwasser wurden wieder verdampft, der Rückstand reducirt, mit Wasser ausgezogen, die Lösung in einem Platinschälchen verdampft und das Chlornatrium nach schwachem Glühen gewogen. Dasselbe erwies sich als frei von Baryt. Die Reinheit der benutzten Reagentien wurde durch einen blinden Versuch bestätigt.

b) 10 g Pottasche wurden in Wasser gelöst, mit einer berechneten Menge chemisch reiner Weinsteinsäure neutralisirt und hierauf nochmals die gleiche Menge Weinsteinsäure unter Umrühren hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde der abgeschiedene Weinstein abfiltrirt und mit

---

[1]) Vgl. S. 69. Natürlich kann man ebensogut $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ N.-Salzsäure anwenden und die Normalsäure mit reiner Soda nach S. 82 ff. einstellen. G. L.

wenig kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, der sich hierbei abscheidende Weinstein wurde nach kurzem Stehen abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde gelinde geglüht, in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit Chlorbaryum ausgefällt und der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammon entfernt. Filtrat sammt Waschwasser wurden in einer Platinschale verdampft, der Rückstand schwach geglüht, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid das Kali abgeschieden und im Filtrat das Natron wie bei Methode a) bestimmt.

Bei Berechnung der Analyse wird so verfahren, dass die vorhandene Schwefelsäure, Kieselsäure und das Chlor an Kali bezw. Kalium gebunden werden, und vorhandenes Natron als Natriumkarbonat berechnet wird. Die dem gefundenen Natriumkarbonat und Kaliumsilikat äquivalente Menge Kaliumkarbonat wird von der Gesammtalkalinität abgezogen und der Rest derselben als Kaliumkarbonat in Rechnung gestellt.

In der Fabrikpraxis wird (zur Kontrole des Betriebes) bei Feststellung der Alkalinität einer Pottasche direkt eine Menge von 2,5 g mit Schwefelsäure titrirt. Man zieht überhaupt, wenn man an schnelles und dabei genaues Wägen gewöhnt ist, vor, lieber zu jeder einzelnen Bestimmung die erforderliche Menge Substanz abzuwägen, als dass man bestimmte Mengen auf ein bestimmtes Volumen bringt und davon die erforderliche Menge abmisst; man hat dabei auch den Vortheil, sich die für schnelles Arbeiten geeignetste Koncentration der Lösungen u. s. w. selbst wählen zu können.

2. Unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche.

Diese Pottaschen enthalten ausser den vorstehend angeführten Bestandtheilen, welche auch hier in derselben Weise bestimmt werden, in der Regel noch Kaliumphosphat, welch letzteres dann immer auf den Ursprung der betreffenden Pottasche schliessen lässt. Ferner kommen vor: Kaliumhydroxyd (Aetzkali), verschiedene Schwefel- und Cyanverbindungen.

Phosphorsäure. 5 g der Probe werden in Salpetersäure gelöst, filtrirt und erwärmt, dann mit Ammoniummolybdat ausgefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur in bekannter Weise ausgefällt, geglüht und gewogen.

Ueber Feststellung von Kaliumhydroxyd, Schwefel- und Cyanverbindungen siehe unter Pottaschschmelzen bezw. Schlempekohle und Rohsodalauge.

3. Hydratisirte Pottasche.

Die Untersuchung derselben erfolgt in gleicher Weise wie die der reineren Pottasche.

4. Schmelzrückstand.

Der Rückstand, welcher nach Auslaugen der Pottaschschmelzen übrig bleibt, enthält theils in Wasser lösliche, theils unlösliche Kali (Silikat)-Verbindungen.

Zur Bestimmung des Gesammtkalis werden 10 g des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss bis zum Verjagen der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes gekocht und mit wenig Salpetersäure das vorhandene Eisenoxydul oxydirt. Das Eisenoxyd wird nun mit Ammoniak ausgefällt, die Flüssigkeit auf 500 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats werden mit Ammoniumoxalat ausgefällt: die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer geräumigen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und nach Aufnehmen mit Wasser und Filtriren auf seinen Kaligehalt in bekannter Weise geprüft.

Bei der Bestimmung des wasserlöslichen Kalis wird selbstverständlich nur in Wasser gelöst und im Uebrigen wie vorstehend verfahren.

Ueber weitere Prüfung siehe Sodarückstand S. 380 ff.

Man vergleiche auch Jean[1]), welcher eine Untersuchungsmethode für die Analyse der Pfannensteine und rohen Pottaschen angiebt. Man soll hiernach Kalium- und Natriumhydroxyd, Chlorkalium und Chlornatrium von den Karbonaten bezw. Sulfaten durch Digeriren der fein gepulverten Probe mit absolutem Alkohol, die Karbonate von den Sulfaten durch Eindampfen und Glühen mit Chlorammonium trennen, wobei die Karbonate in Chloride übergehen, die Sulfate aber unverändert bleiben.

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, 176.

Cyanverbindungen.

Von

C. Moldenhauer, Fabrikdirektor, Frankfurt a. M.

I. Einfache Cyanide.

Das Cyan der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide der Alkalien und Erdalkalien kann sowohl gewichts- wie maassanalytisch bestimmt werden; in der Technik bildet die maassanalytische Bestimmung die Regel.

1. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Gewichtsanalytisch wird das Cyan als Cyansilber oder daraus resultirendes metallisches Silber bestimmt. Die Ausführung dieser Methode geschieht in der Weise, dass man die reine wässerige Lösung der Cyanwasserstoffsäure oder des Cyanides mit Salpetersäure schwach ansäuert — der Gehalt an freier Salpetersäure soll 2 Proc. der Lösung nicht übersteigen — und sodann in eine Silbernitratlösung laufen lässt, sodass Silber im Ueberschuss verbleibt; dabei scheidet sich Cyansilber ab, welches man ohne Erwärmen absitzen lässt, auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht, bei 100° trocknet und wägt. Nach H. Rose kann man das Cyansilber auch in metallisches Silber überführen, indem man das Cyansilber in einem Porzellantiegel ca. $^1/_4$ Stunde der Rothgluth aussetzt. Nach Liebig[1]) stimmt diese Methode mit der maassanalytischen ziemlich gut überein.

Bei Gegenwart von Chlor, Brom oder Jod muss das Cyansilber von dem mitgefallenen Chlor-, Brom- oder Jodsilber getrennt werden. Hierzu verwendet man eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, welche man erhält, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Beim Erhitzen der Silberniederschläge mit dieser

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. 77, S. 102. S. auch Gregor, Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 33, S. 30.

Lösung bis zum Kochen löst sich das Cyansilber auf, indem es in Cyanquecksilber und essigsaures Silber übergeführt wird. Man trennt durch Filtration die Cyanidsilberlösung von den ungelöst verbliebenen Silberverbindungen und bestimmt in dieser Lösung das Silber entweder als Chlorsilber oder auch durch Reduktion im Wasserstoffstrom als metallisches Silber unter Beobachtung der Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Trennung des Silbers vom Quecksilber geboten sind. Die Ueberführung in metallisches Silber geschieht zweckmässig deshalb, weil das Chlorsilber leicht Quecksilber mit sich reisst, welches durch einfaches Glühen des Chlorsilbers sich nicht völlig verflüchtigt, wodurch die Resultate etwas zu hoch ausfallen können.

Zur Prüfung dieser Trennungsmethode wurden 0,1 g Chlornatrium, 0,1 g Jodkalium und 0,1 g Cyankalium in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silberlösung in geringem Ueberschusse versetzt, ausgewaschen und die Silberniederschläge mit ca. 100 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Essigsäure, in welcher gefälltes Quecksilberoxyd gelöst war, aufgekocht und die Lösung abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat lieferte mit Salpetersäure und Salzsäure versetzt Chlorsilber, welches im Wasserstoffstrome geglüht 0,168 g metallisches Silber lieferte, entsprechend 0,0404 g Cyan statt 0,0400 g.

2. Maassanalytische Bestimmungsmethoden:

a) Nach Liebig. Diese durchaus bewährte, zuverlässige Methode, welche in der Technik allgemein eingeführt ist, gründet sich auf die Bildung von löslichem Cyansilberkalium, welches entsteht, wenn eine wässerige Cyanalkalilösung mit Silberlösung zusammentrifft:

$$Ag\,NO_3 + 2\,K\,Cy = K\,Ag\,Cy_2 + K\,NO_3.$$

Bei einem Ueberschusse des Silbersalzes wird diese Verbindung in der Weise zersetzt, dass sich unlösliches Cyansilber ausscheidet, welches schon in geringster Menge durch eintretende Trübung sich zu erkennen giebt:

$$K\,Ag\,Cy_2 + Ag\,NO_3 = 2\,Ag\,Cy + K\,NO_3.$$

Ihre Ausführung wird weiter unten beschrieben werden.

b) Nach Fordos und Gélis[1]). Diese Methode, welche seither in der Technik wenig Eingang gefunden hat, beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaktion von freiem Jod auf Cyankalium, wonach 2 Aeq. Jod mit 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure bezw.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 59, S. 255.

1 Aeq. Cyankalium in Wechselwirkung treten. Als Jodlösung kann man $^1/_{10}$ N.-Jodlösung verwenden.

$$K\,CN + 2\,J = KJ + CNJ.$$

Die Methode liefert unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ziemlich genaue Resultate.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, HCN.

Freie Blausäure kommt in der Natur fertig gebildet nicht vor; sie bildet sich in verdünntem Zustande bei der Destillation von bitteren Mandeln und den Samen von Pfirsischen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, sowie den Blättern des Kirschlorbeerbaumes; koncentrirt erhält man die Blausäure bei der Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure. Cyanwasserstoff in wasserfreiem Zustande ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei — 15° zu einer Krystallmasse erstarrt und bei 26° siedet; spec. Gew. 0,6969 nach Gay-Lussac; löst sich in Wasser in jedem Verhältniss; ist ausserordentlich giftig. Eine verdünnte Lösung war früher in vielen Pharmakopöen officinell und ist jetzt noch in der Pharmacop. Brit. enthalten. Das Bittermandelwasser (Aqua amygdalarum amararum) und das Kirschlorbeerwasser (Aqua laurocerasi) der Pharmakopöen enthalten etwa 0,1 Proc. HCN.

Zur Bestimmung der Blausäure in einer wässerigen Lösung kann man sich sowohl der gewichtsanalytischen Methode (S. 483) als auch der maassanalytischen Methoden bedienen.

Bei der maassanalytischen Methode nach Liebig pipettirt man je nach Koncentration 10—15 ccm ab, so dass man nicht mehr als höchstens 0,10 g HCN in der Lösung hat, setzt 5 ccm Normal-Natronlauge hinzu, hierauf 0,5 g doppeltkohlensaures Natrium, verdünnt auf 50—60 ccm und lässt so lange eine $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Umschütteln einfliessen, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Bei Eintritt des Opalisirens ist die Reaktion beendet. 1 ccm entspricht 0.0054 g HCN.

Nach der Methode von Fordos und Gélis verfährt man in der Weise, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit, welche höchstens 0.05 g HCN enthalten soll, mit 4 ccm Normal-Natronlauge und sodann mit $^1/_2$ g doppeltkohlensaurem Natrium versetzt, auf ca. 1000 ccm verdünnt und hierauf Jodlösung so lange zulaufen lässt, bis die farblose Flüssigkeit sich bleibend gelblich färbt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entspricht 0.00135 g HCN. Ein Zusatz von Stärkelösung ist nicht statthaft, weil hierdurch die Resultate zu niedrig ausfallen würden.

Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser.

Um sämmtliches Cyan in dem Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser, welches zum Theil als Cyanwasserstoff, z. Th. als cyanwasserstoffsaurer Benzaldehyd vorhanden ist, zu bestimmen, empfiehlt Feldhaus[1]) die gewichtsanalytische Methode, wonach 100 ccm mit 1,2 g salpetersaurem Silber in der nöthigen Menge Wasser gelöst und hierauf 2—3 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. versetzt werden, worauf dann sofort mit Salpetersäure angesäuert wird. Das erhaltene Cyansilber wird dann in der angegebenen Weise bestimmt.

Nach der Pharmakop. Germ. III (Neudruck) wird der Cyangehalt in der Weise titrimetrisch bestimmt, dass 10 ccm Bittermandelwasser mit 90 ccm Wasser verdünnt, mit 5 Tropfen Kalilauge und einer Spur Natriumchlorid versetzt werden und unter fortwährendem Umrühren so lange $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zugefügt wird, bis bleibende Trübung eingetreten ist, wozu mindestens 1,8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung erforderlich sein müssen. Es entspricht dies einem Mindestgehalt von 0,0972 Proc. Cyanwasserstoffsäure.

Cyankalium, KCN.

Das Cyankalium wird entweder aus Ferrocyanalkalien durch Verschmelzen für sich allein oder unter Zusatz von Pottasche nach Liebig[2]), von Soda nach Wagner[3]) und von metallischem Natrium nach Erlenmeyer[4]) hergestellt, oder auf synthetischem Wege aus Pottasche bezw. Soda und Ammoniak[5]) gewonnen. Bei Verwendung von natriumhaltigem Material erhält das Cyankalium einen entsprechenden Natriumgehalt.

Die Rohmaterialien, Ferrocyankalium, Ferrocyannatrium, Pottasche, Soda und metallisches Natrium müssen möglichst rein und völlig frei von Schwefelverbindungen sein.

Die Bestimmung der Ferrocyanalkalien erfolgt nach der Methode von De Haën (s. S. 496), diejenige der Alkalien alkalimetrisch, die Prüfung auf schwefelsaure Salze in der bekannten Weise.

Cyankalium in rein geschmolzenem Zustande ist eine weisse, je nach dem Erkalten grob- oder feinkrystallinische Masse. Beim Verdunsten einer koncentrirten Lösung krystallisirt dasselbe in Oktaëdern, löst sich leicht in ca. 2 Th. Wasser, in Alkohol nur im Verhältniss

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 3, S. 34.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 286.
[3]) Handb. d. Chem. Technologie, 11. Aufl., S. 137.
[4]) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Bd. 76, S. 1840.
[5]) D. R. P. No. 38 012 u. 51 562.

seines Wassergehaltes[1]). Das Cyankalium des Handels schwankt im Gehalte ausserordentlich, von 100 bis zu 30 Proc.; es enthält ausser Cyankalium sehr häufig Cyannatrium, kohlensaures Alkali, cyansaures Alkali und Chloralkalien, zuweilen auch geringe Mengen von Schwefelalkali. Das in dem Cyankalium enthaltene Cyannatrium wird in der Technik auf Cyankalium berechnet, sodass 49 Cyannatrium 65,1 Cyankalium entsprechen. In diesem Falle erscheint der Gehalt an Cyankalium höher, als er thatsächlich ist, sodass ein Cyanalkali einen Cyangehalt enthalten kann, der beträchtlich höher ist als der des reinen 100%-igen Cyankaliums, wie denn auch thatsächlich Cyankalium im Handel vorkommt, welches über 100% Cyankalium titrirt. Es empfiehlt sich daher, bei dem 98 bis 100%-igen Cyankalium den Cyangehalt anzugeben.

Das Cyankalium findet ausgedehnte Anwendung bei der Goldgewinnung, in der Galvanoplastik und Photographie und dient in Amerika auch zur Vertilgung von Insekten.

Bestimmung des Cyans nach Liebig. Bei Anwesenheit von Schwefelalkali muss die Lösung vor der Titration durch Wismuthoxydhydrat (erhalten durch Behandeln von basisch-salpetersaurem Wismuth mit Aetznatron und Auswaschen) entschwefelt werden. Die Gegenwart geringer Mengen von freiem NH_3 verzögert den Endpunkt der Reaktion, wodurch unrichtige Resultate erhalten werden. Der Einfluss des freien NH_3 kann durch Zusatz einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Wasser aufgehoben werden. Ein Zusatz von Aetznatron vor der Titration ist unzulässig, weil der Reaktionspunkt dadurch etwas hinausgeschoben wird und hierdurch die Resultate zu hoch ausfallen können. Bei Gegenwart von erheblichen Mengen Aetznatron muss dieses durch kohlensaures Wasser oder doppeltkohlensaures Natrium in kohlensaures Natrium übergeführt werden.

Zur Bestimmung des Cyans bezw. Cyankaliums löst man 5 g Cyankalium in 500 ccm Wasser und bestimmt in 50 ccm davon, entsprechend 0,5 g KCy, welche man mit der gleichen Menge Wassers verdünnt, in der S. 485 angegebenen Weise mit Silberlösung den Cyangehalt. 1 ccm $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 0,01302 KCy.

Handelt es sich darum, die gesammten Verbindungen, Cyankalium, Cyannatrium, cyansaure Salze, kohlensaure Salze, Chlor und Ferrocyan, geringe Mengen Schwefelalkali zu bestimmen, so giebt man von der oben dargestellten Lösung 50 ccm in eine Porzellanschale, setzt ca.

[1]) Die in verschiedenen Lehr- und Handbüchern enthaltene Angabe über die Löslichkeit des Cyankaliums in Schwefelkohlenstoff ist irrig, und die daraus gezogenen Folgerungen sind hinfällig.

5 ccm reine verdünnte Salzsäure 1,124 zu und dampft auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ab, unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht, weil Blausäure entweicht. In den erhaltenen Chloriden, Chlorkalium und Chlornatrium, bestimmt man in bekannter Weise Kalium und Natrium.

Weitere 50 ccm versetzt man zur Bestimmung des darin enthaltenen kohlensauren Alkalis in einem verschliessbaren Kolben mit salpetersaurem Baryum in geringem Ueberschusse. Nach dem Absitzen des entstandenen kohlensauren Baryums filtrirt man ab und wäscht aus, möglichst unter Vermeidung von Luftzutritt. Aus der Menge des erhaltenen kohlensauren Baryums berechnet man die Menge der CO_2. Zur Prüfung auf etwa vorhandenes Aetznatron bezw. Aetzbaryt und Neutralisirung derselben setzt man dem Filtrate etwas einer Lösung von reinem, neutralem, chlorfreiem Magnesiumnitrat zu, wodurch eine dem Aetznatron bezw. Aetzbaryt entsprechende Menge von Magnesiahydrat oder von basischen Magnesiumsalzen ausgeschieden wird. Man filtrirt ab und versetzt nun dieses Filtrat zur Bestimmung der darin enthaltenen Cyansäure mit neutraler Silbernitratlösung in geringem Ueberschusse und lässt absitzen. Der Niederschlag, welcher aus Cyansilber, cyansaurem Silber und Chlorsilber besteht oder bestehen kann, wird abfiltrirt, ausgewaschen und hierauf in ein Becherglas oder einen Kolben gespritzt, mit ca. 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 angesäuert, und hierauf auf dem Wasserbade während einer Stunde unter öfterem Umschütteln bedeckt digerirt. Hierbei löst sich das cyansaure Silber auf, während die anderen Silberverbindungen zurückbleiben. Aus der Menge des in Lösung gegangenen Silbers, welches man als Chlorsilber oder nach Volhard titrimetrisch bestimmen kann, lässt sich der Gehalt an Cyansäure berechnen. Um eine Trennung des zurückbleibenden Cyansilbers von dem Chlorsilber herbeizuführen, digerirt man den Rückstand mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, wobei das Cyansilber in Lösung geht, während Chlorsilber zurückbleibt. Zur Bestimmung des Ferrocyans, welches sich beim Auflösen des geschmolzenen Cyankaliums durch etwa vorhandenes Eisen bilden kann, versetzt man weitere 50 ccm der Lösung unter bekannten Vorsichtsmaassregeln mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, dampft zur Trockne, spült in eine Platinschale und erhitzt zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse auf, versetzt mit einigen Stückchen Zink zur Reduktion des schwefelsauren Eisenoxydes und titrirt das Eisen mit Chamäleonlösung. Eine blinde Probe mit der gleichen Menge Schwefelsäure und Zink zur Ermittelung der event. in Abzug zu bringenden Chamäleonlösung ist unerlässlich.

Bestimmung des Cyans nach Fordos und Gélis.

Zu dieser Bestimmung verwendet man nur 0,05 g Cyankalium, so dass man von obiger Lösung nur 5 ccm abpipettirt. Man verdünnt diese Lösung auf ungefähr 400 ccm und lässt $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit sich dauernd gelblich färbt. Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Stärkelösung unzulässig. Sind ätzende Alkalien oder freies Ammoniak vorhanden, so muss auch hier kohlensaures Wasser zugesetzt werden; bei ätzenden Alkalien allein genügt auch ein Zusatz von doppeltkohlensaurem Natrium. Andere Ammoniaksalze sind ohne Einfluss. 1 ccm der Jodlösung = 0,003255 KCy.

Die Methode liefert bei der angegebenen Verdünnung richtige Resultate. Herr Dr. Schnell, welcher das Verfahren auf Veranlassung des Verfassers untersucht hat, fand in dieser Weise zwischen 99,0 und 100,1 Proc. gegenüber 100 Proc. nach der Liebig'schen Methode.

Cyannatrium, Na CN

ist in rein geschmolzenem Zustande eine weisse Masse von ähnlichem Aussehen, wie Cyankalium. Aus wässeriger Lösung scheidet es sich mit 2 Aequivalenten Wasser in Tafeln ab. Die Analyse dieses Salzes erfolgt in der gleichen Weise, wie die des Cyankaliums.

Cyanammonium, NH_4CN

bildet farblose Würfel, die schon bei 36° unter Dissociation verdampfen, in Wasser und Alkohol leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich sind, die nach Ammoniak riecht und nach einiger Zeit eine braune Substanz absetzt. Der Cyangehalt dieses in der Technik übrigens nicht vorkommenden Salzes kann ebenfalls gewichts- wie maassanalytisch bestimmt werden, im letzteren Falle unter Zusatz von kohlensaurem Wasser.

Die Cyanide der Erdalkalien

werden nach Langbein in der Galvanoplastik verwandt. Sollen solche analysirt werden, so werden sie in Wasser gelöst, die Erdalkalien mit Soda und bei Gegenwart von Magnesia unter Zusatz von etwas Aetznatron ausgefällt und in dem Filtrat das Cyan in der bei Cyankalium angegebenen Weise bestimmt.

Cyanquecksilber, HgC_2N_2

bildet farblose, quadratische Säulen, leicht löslich in Wasser, wird in der Medicin angewendet und ist nach mehreren Pharmakopöen officinell. Wie Verfasser gefunden hat, lässt sich das Cyan des Cyanquecksilbers

einfach und leicht durch Jodlösung nach der Methode von Fordos und Gelis bestimmen:

$$Hg\,C_2\,N_2 + 4\,J = Hg\,J_2 + 2\,CN\,J.$$

Zu dieser Bestimmung löst man etwa 0,1 g in ca. 400 ccm Wasser auf und titrirt mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Wenn hierbei während des Titrirens eine Ausscheidung von rothem oder gelbem Jodquecksilber eintritt, so muss man etwas Jodkalium zusetzen, um den entstandenen Niederschlag in Lösung zu bringen. In diesem Falle ist mehr Quecksilber vorhanden, als der Verbindung $Hg\,C_2\,N_2$ entspricht. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr genau; bei Versuchen wurden statt 100,0 Proc. 99,9 Proc. und 99,7 Proc. gefunden.

II. Doppelcyanide.

1. Ferrocyankalium, Gelbes Blutlaugensalz.

Das Verfahren zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz durch Schmelzen von Pottasche und getrockneten oder verkohlten stickstoffhaltigen Substanzen, wie Abfällen von Leder, Horn, Wolle, getrocknetem Blut, ist jetzt durch die Gewinnung des in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Cyans fast völlig verdrängt worden, so dass wir nur noch letztere Methode berücksichtigen. Die hier gebrauchten Rohmaterialien sind: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen, Pottasche, Chlorkalium[1]), Kalk.

Untersuchung der Gasreinigungsmassen.

Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen[2]) enthalten zwischen 3—16 Proc. Berliner Blau, als wasserfreies Ferrocyaneisen $Fe_7\,Cy_{18}$ gerechnet, 0,5 bis 4 % Rhodanammonium (bei ungenügender nasser Reinigung noch mehr), 0,5—3,0 Proc. schwefelsaures Ammoniak, 30—50 Proc. Schwefel. Der Rest besteht aus 10—30 Proc. H_2O, Eisenoxydhydrat mit organischen Substanzen, Sand, Thon, Kalk und Natronsalzen. Bei mangelhafter Reinigung des Gases vor Eintritt in die Eisenoxyd enthaltenden Kästen sind die Massen auch durch Theerbestandtheile verunreinigt.

Das Probeziehen[3]) muss äusserst sorgfältig geschehen, da es sich darum handelt, aus einem ganzen Waggon eine genaue Durchschnittsprobe zu erhalten. Am besten geschieht dies beim Verladen oder Entladen, indem man von jedem Korb, Kasten oder sonstigem Transportgefäss eine Schaufel voll in ein Gefäss giebt und dieses Material durch

[1]) Untersuchung von Pottasche und Chlorkalium S. 479 u. 468.

[2]) Von Herrn Dr. Scharrer gütigst mitgetheilt.

[3]) Vgl. S. 8 u. 14.

mehrfaches Umschütteln gut mischt, ausbreitet, die Probe verjüngt und schliesslich auf ein Probematerial von etwa 1 kg reducirt. Bei nicht zu feuchten Massen siebt man das Ganze durch ein Sieb von etwa 64 Maschen pro qcm.

Wasserbestimmung. 50 g des Materials werden bei 70° im Trockenschranke 4 Stunden lang getrocknet. Sehr feuchte Massen pflegen schlecht auslaugbar zu sein; sehr trockene Massen mit 10 Proc. H_2O und darunter lassen darauf schliessen, dass sie sich im Zustande der Zersetzung befinden, wie dies bei längerem Lagern der Massen infolge Erwärmung leicht eintreten kann, wobei auch eine Zerstörung der Rhodan- und Cyanverbindungen unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak herbeigeführt wird, und schliesslich ein Inbrandgerathen der Massen eintreten kann.

Zur Blaubestimmung wird die bei 70° getrocknete Masse fein zerrieben und durch ein Sieb von etwa 200 Maschen pro qcm gesiebt. Zurückbleibende Holztheile und dgl. werden zerkleinert, der Masse wieder beigegeben und dieselbe sodann sorgfältig gemischt.

Blaubestimmung: a) nach Knublauch[1]): 10 g des in obiger Weise vorbereiteten Materials werden in einem 250 ccm-Kolben mit 50 ccm 10proc. Kalilauge übergossen und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 16 Stunden lang stehen lassen. Alsdann wird bis zur Marke aufgefüllt und 5 ccm Wasser zugegeben, dann nochmals umgeschüttelt und filtrirt. Von dem Filtrat werden 100 ccm in 25 ccm auf 60—80° erhitzte 6 proc. Eisenchloridlösung gegeben und auf dem Drahtnetze noch einige Minuten unter Umrühren erhitzt. Sodann filtrirt man unter weiterem Erhitzen möglichst rasch und wäscht 1—2mal mit heissem Wasser aus, um das Rhodaneisen zu entfernen. Filter sammt Niederschlag bringt man in das Becherglas zurück, übergiesst mit 20 ccm 10proc. Kalilauge, zerdrückt mit dem Glasstabe an den Wänden des Glases die Klümpchen, fügt wenig Wasser zu und zerreibt das Ganze zu einem gleichmässigen Brei. Hierauf spült man das Ganze in einen 250 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt, und filtrirt. Bei Anwesenheit von Schwefelkalium wird die Lösung vor der Filtration mit 1—2 g kohlensaurem Blei behandelt. 100 ccm dieses Filtrates werden in einer Porzellanschale mit 3 ccm 30proc. Schwefelsäure versetzt und mit Kupfersulfatlösung titrirt. Beim Titriren mit der Kupferlösung stellt man die Endreaktion dadurch fest, dass man einen Tropfen der Lösung auf Tupfpapier von Schleicher & Schüll bringt und in einiger Entfernung davon einen Tropfen Eisenchlorid- oder -chlorürlösung; ist noch nicht alles Ferrocyan durch Kupfer gefällt, so entsteht an der Berührungsstelle

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450.

der beiden Tropfen in kürzerer oder längerer Zeit, je nach dem Ueberschusse an Ferrocyan, eine mehr oder weniger intensive Färbung (Tupftiter).

Zur Einstellung der Kupfersulfatlösung löse man 12½ g reinen Kupfervitriol in 1 l Wasser auf, ferner 4 g reines Blutlaugensalz im Liter. Von letzterer Lösung werden 100 ccm in 25 ccm heisse Eisenchloridlösung von 6 Proc. gegossen und der Niederschlag genau wie oben behandelt. Die bei 4 übereinstimmenden Titrationen erhaltene Durchschnittszahl von verbrauchten ccm, in 0,4 dividirt, ergiebt den Titer der Lösung.

Es ist durchaus nothwendig, bei der Einstellung und bei den Blaubestimmungen dieselben Bedingungen einzuhalten, insbesondere für die Anwesenheit stets der gleichen Menge Kalium und Schwefelsäure zu sorgen, damit der entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer auch stets die gleiche Zusammensetzung erhalte. Die Reaktion verläuft nicht gleichmässig, zum Theil nach der Formel I, zum Theil nach Formel II.

$$\text{I.}\quad K_4 Fe C_6 N_6 + Cu SO_4 = K_2 Cu Fe C_6 N_6 + K_2 SO_4.$$

$$\text{II.}\quad K_4 Fe C_6 N_6 + 2 Cu SO_4 = Cu_2 Fe C_6 N_6 + 2 K_2 SO_4.$$

Zu dieser in der Praxis vielfach eingeführten Methode gehört grössere Uebung, um den Endpunkt genau treffen zu können.

b) Nach der abgeänderten Zulkowsky'schen Methode[1]) werden 10 g des Materials in der gleichen Weise wie bei der Knublauch'schen Methode mit Kalilauge behandelt, sodann 200 ccm der filtrirten Lösung, entsprechend 4 g Substanz, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer Zinksulfatlösung titrirt. Die Endreaktion wird dadurch erkannt, dass ein Tropfen sammt Niederschlag auf eisenfreies Filtrirpapier gebracht wird und daneben ein Tropfen einer 1proc. angesäuerten Eisenchlorürlösung. An den Berührungsstellen dürfen nach Verlauf einer Minute keine blauen Streifen entstehen. Bei Anwendung von Eisenchlorür als Indikator tritt die Bildung von Berliner Blau viel schärfer hervor als bei Anwendung von Eisenchlorid. Ferner schaden dabei Rhodanverbindungen nichts, da die Rothfärbung erst viel später als die Blaufärbung auftritt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2 K_4 Fe [CN]_6 + 3 Zn SO_4 = K_2 Zn_3 Fe_2 [CN]_{12} + 3 K_2 SO_4.$$

Man benutze eine Zinksulfatlösung, welche im ccm 0,03 $K_4 Fe (CN)_6$ anzeigt. Die Lösung wird durch Auflösen von 30,6 g Zinkvitriol zu einem Liter unter Zusatz von 20 g reiner Schwefelsäure dargestellt. Der genaue Titer wird mit frisch bereiteter Blutlaugensalzlösung eingestellt. Diese Methode ist in der Praxis gleichfalls vielfach eingeführt. Sie bietet den Vortheil der Einfachheit und den, dass Schwefelalkalien dabei nichts schaden.

[1]) Von Herrn Dr. Kochendörfer freundlichst mitgetheilt.

c) Nach der Methode von Moldenhauer und Leybold[1]) werden 50 g der Gasreinigungsmasse in einem Literkolben mit 100 ccm einer Lösung von 10 g Aetznatron und 2 g Natriumkarbonat 4—5 Stunden lang erwärmt und nach dem Erkalten auf 1030 ccm (unter Berücksichtigung des Volumens des ungelöst bleibenden Antheiles) aufgefüllt und filtrirt. Vom Filtrate werden 100 ccm auf etwa 10 ccm abgedampft, wobei der Ammoniakgehalt sich verflüchtigt. Der Rest wird in eine Platinschale gespült und langsam 25 ccm Schwefelsäure (1 : 10) zugegeben, wobei starkes Aufbrausen zu verhüten ist. Man dampft auf dem Sandbade vollständig ab, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und glüht zuletzt über offener Flamme. Es bleibt eine gelbe, geschmolzene Salzmasse von Eisenoxydsulfat und saurem Natriumsulfat zurück, welche vollständig frei von organischer Substanz ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe unter Erwärmen in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gelöst, zuerst in einem Theil der Säure, unter Nachspülen mit dem Rest und nochmaligem Ausspülen mit 50 ccm warmen Wassers. Die ganze Lösung bringt man in einen, etwa 250 ccm fassenden Kolben und fügt 8 g reines Zink, sowie etwa 1 ccm einer Lösung von Kupfersulfat (1 : 10) hinzu, welches die Reduktion wesentlich beschleunigt. Nach ungefähr 3 Std. dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade ist das Eisenoxydsalz vollständig reducirt. In einem Tropfen, welcher auf Porzellan mit einem Tropfen Rhodankalium zusammengebracht wird, darf keine rothe Färbung mehr entstehen.

Die Lösung wird nach vollendeter Reduktion kalt filtrirt und das ausgeschiedene Kupfer zurückbehalten. Nach dem Ausspülen und Verdünnen des Filtrates auf 400 ccm titrirt man mit Permanganatlösung bis zur schwachen Rothfärbung. Ein blinder Versuch mit 8 g Zink, derselben Menge Säure, Wasser und Kupfervitriol ergab einen Verbrauch von 0,4 ccm Kaliumpermanganatlösung, um dieselbe Farbe zu erlangen, welche also von dem verbrauchten Volumen abgezogen werden müssen. Der Rest × 10 ergiebt die verbrauchten ccm Permanganatlösung auf den Liter Lösung, und × 2 auf 100 g alte Masse. Durch Multiplikation mit dem Koefficienten der Permanganatlösung für Berliner Blau erhält man direkt Procente trockenes Berliner Blau.

Zur Herstellung der Permanganatlösung werden 12,5 g übermangansaures Kalium zu 2 Liter gelöst; 100 ccm hiervon mit 700 ccm Wasser versetzt. 1 ccm dieser verdünnten Lösung entspricht etwa 1,32 mg Eisen, entspr. 10 mg Blutlaugensalz oder 6,78 mg Berliner Blau. Die Kaliumpermanganatlösung wird, wie üblich, 2 × auf etwa 60 mg Eisen gestellt. Aus dem Titer auf Eisen wird durch Multiplikation mit 5,1190 auf

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 155.

Berliner Blau (× 7,543 auf Blutlaugensalz) gerechnet, d. h. da nur das Eisen titrirt wird, welches bei der Zersetzung des Blau sich als Ferrocyannatrium findet, von 1 Molekül Berliner Blau $Fe_7 Cy_{18}$ also nur 3 Atome Fe.

Nach Auerbach[1]) liefert die Methode zu hohe Resultate, weil in den alkalischen Auszügen der Massen ausser den Ferrocyansalzen oft noch andere Eisenverbindungen vorhanden seien. Um den daraus entstehenden Fehler zu vermeiden, ist es nothwendig, die Lösung darauf zu prüfen, indem man ein Pröbchen mit Schwefelsäure ansäuert und dabei beobachtet, ob Blaubildung eintritt oder nicht. Sind Eisensalze vorhanden, so geben diese zur Blaubildung Veranlassung. In diesem Falle fällt man, wie bei der Knublauch'schen Methode, das Blau, wäscht dasselbe aus, zersetzt es dann mit Natronlauge, und dampft sodann die filtrirte Lösung, wie angegeben, unter Zusatz von Schwefelsäure ab. Reines Blutlaugensalz giebt, in dieser Weise analysirt, durchaus richtige Resultate.

d) Nach Drehschmidt[2]) werden 10 g Masse in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser und 1 g Ammoniumsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd dazu gegeben, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde siedend erhalten. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln $^1/_2$—1 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu und so viel Ammoniak, bis keine Fällung mehr erfolgt, um etwa gelöste Rhodan- oder Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, füllt bis zur Marke auf und giebt noch 8 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der festen Substanzen. Man schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate bringt man 200 ccm, entsprechend 4 g Substanz, in einen 400 ccm-Kolben, setzt wenigstens 15 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. und 7 g Zinkstaub hinzu, um aus dem gebildeten Quecksilbercyanid das Quecksilber abzuscheiden und das Cyan in Ammoniumcyanid überzuführen, schüttelt einige Minuten gut um, giebt noch 2 ccm Kalilauge von 30 Proc. hinzu, um Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure zu verhüten, füllt bis zu 400 ccm auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Von dem Filtrate werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, zu überschüssiger $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (meist genügen 30—35 ccm) in einen 400 ccm-Kolben gegeben, umgeschüttelt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das Cyan als Silbercyanid abzuscheiden. Nach dem durch Umschütteln zu befördernden Absitzen des Niederschlages wird bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Zur Bestimmung

[1]) Journ. f. Gasbel. 1896, S. 258.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 u. 268.

des überschüssig angewendeten Silbers werden 200 ccm des Filtrates nach dem Volhard'schen Verfahren mit $^1/_{20}$ Ammoniumrhodanid zurücktitrirt. Der Verbrauch dieser Lösung entspricht direkt dem überschüssigen Silber und ist von der angewandten ganzen Menge des letzteren abzuziehen.

Nach Burschell[1]) kann das Rhodan vermittels salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht vollständig aus der Lösung entfernt werden, weshalb er empfiehlt, wie bei der Knublauch'schen Methode, zunächst das Blau mit Alkali auszuziehen, es dann mit Eisensalzen wieder zu fällen, das so gereinigte Blau mit Quecksilberoxyd zu zersetzen, und das Cyan in der Cyanquecksilberlösung nach Drehschmidt zu bestimmen.

Lubberger[2]) empfiehlt gleichfalls, das so gereinigte Blau und nicht die Gasreinigungsmasse direkt, mit Quecksilberoxyd zu zersetzen weil in der Masse neben Ferrocyan noch andere, nicht blaubildende und mit Eisensalzen nicht fällbare Cyanverbindungen vorkommen können, die beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Lösung gehen und Cyan liefern, welches nicht als Ferrocyan vorhanden war. Er ist der Ansicht, dass die Drehschmidt'sche Methode, in Verbindung mit der Blauextraktion, die zuverlässigsten und genauesten Werthe liefert. Bei Bestimmungen von 9 verschiedenen Gasreinigungsmassen erhielt er nach der ursprünglichen und der abgeänderten Methode Drehschmidt Differenzen zwischen 1,7 bis 3,2 Proc.

Die Fabrikation von Ferrocyankalium aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen wird in der Kunheim'schen Fabrik zu Berlin nach D. R. P. 26884 von H. Kunheim und H. Zimmermann wie folgt ausgeführt. Man laugt zunächst die löslichen Ammoniaksalze mit warmem Wasser aus und gewinnt aus dieser Lösung Rhodanammonium und schwefelsaures Ammoniak. Der Rückstand wird mit Aetzkalk gemengt und mit Dampf erhitzt, wodurch die Eisencyanide unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in lösliches Ferrocyancalcium übergeführt werden. Das gebildete Ferrocyancalcium wird mit Wasser ausgelaugt und aus dem verbleibenden Rückstande der Schwefel durch Verbrennen auf Schwefelsäure verarbeitet. Die koncentrirte Lösung des Ferrocyancalciums scheidet auf Zusatz von Chlorkalium bei Siedehitze das feste unlösliche Ferocyankaliumcalcium $K_2\,Ca\,Fe\,C_6\,N_6$ aus, das, nach dem Auswaschen mit Pottaschelösung erhitzt, kohlensauren Kalk und Ferrocyankalium liefert, welches aus der eingedampften Lösung in Krystallen gewonnen wird.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1893, S. 8.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 124

Zur Analyse dieses Zwischenproduktes, welches auch Handelsartikel sein kann, giebt man 1 g Substanz in ein Kölbchen oder Becherglas, versetzt mit $^1/_2$ g kohlensaurem Natrium, kocht auf und filtrirt von dem gebildeten kohlensauren Kalk ab. Diese Lösung kann man nach De Haën[1]) mit übermangansaurem Kalium in der Weise titriren, dass man die Flüssigkeit auf ca. 1 Liter verdünnt, mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf Permanganatlösung so lange zulaufen lässt, bis bleibende Rothfärbung eintritt. Eine Permanganatlösung, welche 0,005 g Eisen anzeigt, entspricht pro ccm 0,0295 g $K_2 Ca Fe Cy_6$, d. h. 1 Fe = 5,895 g Doppelsalz.

Befürchtet man, dass bei der Behandlung mit Soda Substanzen in Lösung gehen könnten, die auf Kaliumpermanganat einwirken, so muss man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuern, abdampfen, zum Schlusse in einer Platinschale, und die Salzmasse bis zum beginnenden Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure erhitzen und das Eisen mit Permanganat, wie bei der Moldenhauer-Leybold'schen Methode (Seite 493) bestimmen. Statt der Titration mit Permanganat kann man aus der Lösung auch das Eisen mit Ammoniak ausfällen und als Eisenoxyd bestimmen.

Handelsprodukte.

a) Das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), technisch auch gelbes blausaures Kali genannt, $K_4 Fe C_6 N_6 + 3 H_2 O$, krystallisirt mit 3 Aeq. Wasser in tetragonalen Prismen von bernstein- oder citronengelber Farbe.

Zur Bestimmung des Ferrocyangehaltes im käuflichen gelben Blutlaugensalz bedient man sich der oben erwähnten Methode von De Haën. Der Eisentiter der Permanganatlösung mit 7,543 multiplicirt, ergiebt den Titer für krystallisirtes Blutlaugensalz.

Als Verunreinigungen können auftreten: schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium und Chlorkalium. Ersteres wird in der mit Salzsäure schwach angesäuerten wässerigen Lösung mit Chlorbaryum erkannt; kohlensaures Kalium macht sich durch Aufbrausen einer Lösung mit Säure bemerkbar, und Chlorkalium wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlorfreiem Quecksilberoxyd, Abfiltriren und Versetzen mit Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt.

Das gelbe Blutlaugensalz findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei, zur Darstellung von Berlinerblau und von Cyankalium.

b) Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, rothes blausaures Kali, $K_6 Fe_2 C_{12} N_{12}$. Dieses Salz wird durch Oxydation des

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 160.

Ferrocyankaliums vermittelst Chlor, Bleihyperoxyd, übermangansauren Kaliums oder des elektrischen Stromes erhalten. Es krystallisirt ohne Krystallwasser in monoklinen Prismen von rother Farbe, leicht löslich in Wasser. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Lösung dunkler und scheidet einen blauen Niederschlag ab. Das Salz findet in der Färberei, sowie zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere Anwendung.

Zur Prüfung dieses Salzes auf seinen Cyangehalt reducirt man es zu Ferrocyanid, indem man eine Lösung von 2 g desselben in 100 ccm mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und hierauf soviel Eisenvitriollösung in kleinen Portionen zufügt, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxydul-oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünnt nunmehr die Lösung auf 500 ccm, filtrirt 250 ccm ab, gleich 1 g Substanz, in welchen man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Bestimmung nach De Haën ausführt.

c) Blausaures Natron, Ferrocyannatrium, $Na_4 Fe C_6 N_6 + 10 H_2 O$. Das mit 10 Aeq. Wasser in gelben monoklinen Säulen krystallisirende Salz ist ebenfalls Handelsartikel, wenn auch nur in beschränktem Umfange. Erhalten wird es aus der Ferrocyancalciumlauge, welche, wie oben angegeben, beim Behandeln der Gasreinigungsmasse mit Aetzkalk gewonnen wird. Aus dieser Lauge wird der Kalk vermittels Soda als kohlensaurer Kalk abgeschieden und die entstehende Ferrocyannatriumlösung zur Krystallisation abgedampft. Das Salz wird in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz untersucht.

Ausser Ferrocyankalium und Ferrocyannatrium sind drei Ferrocyankalium-Natriumdoppelverbindungen mit drei verschiedenen Verhältnissen zwischen Kalium und Natrium existenzfähig. Die Untersuchung derartiger Salze bietet keine Schwierigkeiten. Der Ferrocyangehalt wird nach De Haën festgestellt, Kalium und Natrium in bekannter Weise bestimmt.

2. Andere Cyandoppelsalze.

Wie bereits H. Rose gefunden hat, zerlegt gefälltes Quecksilberoxyd die meisten Doppelcyanide, wie Cyannickel - Cyankalium, Cyanzink-Cyankalium, die Ferro- und Ferricyanverbindungen, jedoch nicht die Kobalticyanverbindungen, in der Art, dass alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen. Zur Bestimmung des Cyans kocht man das Doppelcyanid mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt, wenn die Oxyde sich nicht abfiltriren lassen, Alaunlösung hinzu, oder wenn dies nicht angängig ist, nach

Fresenius[1]) Salpetersäure, bis die alkalische Reaktion beinahe verschwunden ist, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Im Filtrate wird nach Zusatz einer genügenden Menge doppeltkohlensauren Natriums das Cyan nach der Methode Fordos und Gelis (S. 485) bestimmt. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so dampft man das Filtrat, welchem in diesem Falle natürlich vorher kein Alaun zugesetzt werden darf, mit Salzsäure zur Trockne ab, sodass die Salpetersäure und Cyanwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben werden, und trennt in der Salzmasse in bekannter Weise die Alkalien vom Quecksilber. Bei Cyanzink-Cyankalium ist zur Cyanbestimmung eine Trennung des Zinkoxydes nicht nöthig; man kann die Lösung mit doppeltkohlensaurem Natrium versetzen und ohne weiteres das Cyan mit Jod titriren.

8. Rhodanverbindungen.

Rhodanammonium, NH_4CNS. Das Rhodanammonium wird als Nebenprodukt bei der Blutlaugensalzgewinnung aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen, wie Seite 495 angegeben, gewonnen. Die synthetische Darstellung desselben aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist so lange ohne Bedeutung, als die als Nebenprodukte gewonnenen Rhodansalze den Bedarf decken können.

Rohmaterialien: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen. Zur Rhodanbestimmung werden 50 g der ursprünglichen Masse in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser über Nacht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur digerirt. Hierauf wird bis zur Marke aufgefüllt und noch 30 ccm Wasser zugegeben, entspr. 50 g Masse. Das Ganze wird gut umgeschüttelt und filtrirt. 50 g dieser Lösung, entsprechend $2^1/_2$ g Substanz, werden hinreichend mit Chlorbaryum versetzt, erhitzt und der entstehende schwefelsaure Baryt abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure stark angesäuert und erhitzt, wobei, wie Volhard[2]) und später H. Alt[3]) gefunden haben, der Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure in kurzer Zeit zu Schwefelsäure oxydirt und mit dem in Lösung befindlichen Baryum schwefelsaures Baryum bildet. Zur Vertreibung der dabei freiwerdenden Blausäure erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, verdünnt mit heissem Wasser und bringt den abfiltrirten schwefelsauren Baryt zur Wägung. 1 Molekül Baryumsulfat entspricht 1 Molekül Rhodanwasserstoffsäure. H. Alt hat nach dieser Methode bei reinen Rhodanverbindungen gute Resultate erhalten.

---

[1]) dessen „Quant. Anal." 6. Aufl., I, S. 497.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 18, S. 282.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 31, S. 349.

Das Verfahren ist nur zulässig, wenn in der Lösung ausser schwefelsauren Salzen und Rhodansalzen nicht noch sonstige Schwefelverbindungen, welche mit Salpetersäure zu schwefelsauren Salzen oxydirt werden können, vorhanden sind.

Sollten schweflig- oder unterschwefligsaure Salze vorhanden sein, so kann man die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür niederschlagen. Man versetzt zu diesem Zwecke 50 ccm der Lösung mit verdünnter Kupfervitriollösung, ca. 1 g Kupfervitriol enthaltend, und verdünnt auf ca. 100 ccm, worauf man schweflige Säure in die Flüssigkeit einleitet und einige Zeit stehen lässt. Hierbei wird die Rhodanwasserstoffsäure als weisses Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$, niedergeschlagen. Man lässt dieses bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzen, filtrirt, mengt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag sammt der Filterasche mit gepulvertem reinen Schwefel und glüht im Wasserstoffstrome über einfacher Flamme bis zu konstantem Gewichte. Das Verfahren liefert befriedigende, meist etwas zu niedrige Resultate, weil das Kupferrhodanür nicht absolut unlöslich ist. 1 Aequivalent Kupfersulfür entspricht 2 Aequivalenten Rhodanwasserstoffsäure.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Chlor empfiehlt C. Mann[1]), die Lösung des Rhodansalzes mit Kupfervitriollösung zu vermischen und so lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis der entstehende Niederschlag anfängt braun zu werden, wobei sämmtliches Kupfer nicht niedergeschlagen werden darf, andernfalls nochmals Kupfervitriollösung zugesetzt werden muss. Man filtrirt ab und wäscht aus. In dem Niederschlag befindet sich die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür und in dem Filtrate das Chlor, welches man mit Silberlösung bestimmt. Mann erhielt in zwei Fällen, in denen er zu je 5 g reinem Rhodanammonium 0,302 bezw. 0,053 g Chlorammonium zugesetzt hatte, 0,607 und 0,104 g Silber als Chlorsilber statt der berechneten 0,609 und 0,107 g.

Nach Volhard[2]) kann die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure durch Salpetersäure auch zur Bestimmung von Chlor neben Rhodan benutzt werden. Will man sich dieses Verfahrens zur Bestimmung des Chlors bedienen, so löst man 2—3 g der Rhodanverbindung in 400 bis 500 ccm Wasser, erhitzt im Wasserbad und setzt in kleinen Antheilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Man lässt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaktion auf Rhodan mehr giebt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 28, S. 668.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 18, S. 282.

auf dem Wasserbad etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan- und Cyanverbindungen und kann nun mit Silberlösung die Chlorprobe ausgeführt werden. Hierbei soll keine merkliche Menge von Chlor entweichen.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Cyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure titrirt man das Cyan, wie S. 487 angegeben, mit Silberlösung; in einer anderen Portion führt man das Ferrocyan nach der S. 493 angegebenen Methode in schwefelsaures Eisen über, welches man mit Permanganat titrirt. In einer dritten Portion oxydirt man das Rhodan mit Salpetersäure wie angegeben und bestimmt den schwefelsauren Baryt.

Das Rhodanammonium bildet farblose, in Wasser zerfliessliche Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 159°. Die Bestimmung des Rhodans in reinen, chlorfreien Rhodanverbindungen erfolgt nach Volhard[1]), indem man eine Lösung herstellt, welche ungefähr 0,1 g Rhodanwasserstoffsäure in 100 ccm enthält, dieselbe mit Salpetersäure ansäuert und mit chlorfreiem Eisenalaun versetzt. In diese rothe Lösung lässt man nun so lange $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung einfliessen, bis die Flüssigkeit farblos wird.

$$NH_4CNS + AgNO_3 = AgCNS + NH_4NO_3.$$

Die Bestimmung des Ammoniaks im Rhodanammonium durch Destillation kann nicht durch Kochen mit Aetzalkalien erfolgen, weil diese auch aus Rhodanwasserstoffsäure Ammoniak entwickeln. In diesem Falle muss zur Entbindung des Ammoniaks gebrannte Magnesia verwandt werden, welche ohne Einwirkung auf die Rhodangruppe ist.

Das Rhodanammonium bildet den Ausgangspunkt für die anderen Rhodanverbindungen.

Rhodankalium, KCNS, wird aus Rhodanammonium durch Behandeln desselben mit Pottasche erhalten. Es bildet farblose, lange Säulen, die an den Enden vierflächig zugespitzt sind. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. Die Bestimmung des Rhodans erfolgt wie bei Rhodanammonium.

Rhodansalze finden in der Färberei und Zeugdruckerei Anwendung.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 13, S. 242.

Thonanalyse.

Von

Professor Dr. **C. Bischof** in Wiesbaden.

A. Die chemische Analyse.

Unter Thon ist dem chemischen Begriffe nach zu verstehen und zwar im engeren Sinne kieselsaures Aluminiumhydroxyd, die amorphe wasserhaltige kieselsaure Thonerde, während Thon im weiteren Sinne als ein wasserhaltiges Aluminiumdoppelsilikat anzusehen ist, bestehend aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien und Eisen in verschiedenen Verbindungen.

Das einfache wie das doppelte Silikat kommt in der Natur in wechselnder Zusammensetzung und als Regel unrein vor. Der Werth des Thones oder seine technische Brauchbarkeit wird ebenso durch dessen äusserst wechselvolle Zusammensetzung und zugleich dessen mannigfachste Verwendungsweise, als durch den grösseren oder geringeren Grad der Reinheit bedingt. In technischer Beziehung unterscheidet man bei den Thonen die beiden Hauptbestandtheile: die Thonerde und Kieselsäure (letztere stets in verschiedener Form auftretend) schlechthin von den Flussmitteln (Bittererde, Kalkerde, Eisen und Alkalien), welche letzteren oft ausschlaggebend sind.

Gehen wir noch die Bestandtheile der Thone ihrer je maassgebenden Bedeutung nach im Einzelnen kurz durch und knüpfen daran das Wichtigste in theoretischer wie technischer Beziehung mit wenigen Worten an.

1. ***Thonerde.*** Die Thonerde, welche den Vorzug besitzt, sowohl als Base wie Säure auftreten zu können, ist der werthvollste wie entscheidendste Bestandtheil der Thone. Ihre Menge ist meist maassgebend für die in physikalischer Hinsicht charakteristischen Haupteigenschaften der Thone (Plasticität, Schwinden und was damit im Zusammenhange steht) und zugleich auch für die Schwerschmelzbarkeit wie deren Güte im Allgemeinen. Sie ist nicht nur an sich am schwersten

schmelzbar, sondern sie vermehrt auch stets die Schwerschmelzbarkeit der Verbindungen, sie wirkt also der Kieselsäure wie den Flussmitteln entgegen. Die Ermittelung der Thonerde ist für das eigenthümliche Wesen der Thone überhaupt, sowie für Werthstellung in pyrometrischer Beziehung, einerseits gegenüber den Flussmitteln und andererseits gegenüber der Kieselsäure, in erster Linie maassgebend.

Hinsichtlich der analytischen Bestimmung der Thonerde hat man noch zu unterscheiden zwischen der chemisch gebundenen und der freien, dem Thonerdehydrat.

2. ***Kieselsäure.*** Ihre Wirksamkeit ist gegenüber der absoluten der Thonerde eine relative und zudem meist eine die Eigenschaften des Thones beschränkende. Sie vermindert die Plasticität und vermehrt die Schmelzbarkeit und namentlich den Einfluss der Flussmittel für hohe Hitzgrade; für geringere kann sie deren Wirkung aufheben, ja die Schwerschmelzbarkeit erhöhen. Die Kieselsäure findet sich in den Thonen in chemischer Verbindung wie mechanisch beigemengt (meist in krystallinischer Form als Sand), und ist besonders in letzterer Beziehung ihre exakte analytische Bestimmung und die weitere Untersuchung der Sandeinschlüsse, oder auch die der Reinheit des Sandes unabweislich. Man hat in früherer Zeit aus mangelnder Einsicht in das Wesen der Thone auf diese Unterscheidung nicht geachtet, und doch ist nicht nur die Sandmenge in einem Thone, aus mehreren technischen Gründen, genau festzustellen, sondern sind es die, wenn auch nicht immer vorfindlichen, unzersetzten Muttergesteinsreste, wie sonstige seltnere accessorische Beimengungen, welche darin sich verbergen, aber einer speciellen Ermittelung sich nicht entziehen dürfen.

Wir kommen zu den sogenannten Flussmitteln, welche oft eine (wenn auch früher überschätzte) einflussreiche Rolle bei den Thonen spielen und wofür das Gesetz der Aequivalenz gilt, d. h. äquivalente Mengen der als Schmelzmittel auftretenden Basen üben auf die Schmelzbarkeit der Thone einen gleichen Einfluss aus oder es nimmt die Schmelzbarkeit im umgekehrten Verhältniss der Molekulargewichte der Basen zu. Wie Kosmann in interessanter Weise hervorhebt, bewegt sich diese Schmelzfähigkeit der Flussmittel innerhalb der grossen chemischen Gesetze überhaupt, wonach je kleiner die Molekulargewichte der Elemente sind, desto grösser die chemische Reaktionsfähigkeit der Körper ist (Thonind. Z. 1895, 41).

3. ***Magnesia.*** Sie tritt als kräftigstes Flussmittel der feuerfesten Thone auf, indem z. B. eine gleiche Gewichtsmenge derselben eine doppelt so grosse Wirkung ausübt, als dies bei dem Eisenoxydul und noch mehr als dies bei dem Kali der Fall ist.

4. ***Kalk.*** Er wirkt als zweitstärkstes Flussmittel. Seine

genaue Ermittelung gewinnt noch durch den Umstand an Wichtigkeit, dass eine gewisse Kalkmenge bei den Ziegelthonen für deren Brennfarbe (roth oder gelb) bestimmend ist. Eine allzugrosse Kalkmenge macht ferner einen Thon selbst zu gewöhnlichen Ziegeln unbrauchbar.

5. ***Eisen.*** Tritt als Hauptfaktor der Färbung der Thone und Verfärbung wie Missfärbung der Thonfabrikate auf. Mit Rücksicht hierauf, sowie auf die unter Umständen besonders nachtheilige pyrometrische Wirksamkeit des Eisens ist dessen exakteste Ermittelung durchaus nicht zu übersehen.

6. ***Alkalien.*** Sie sind bei den Thonen meist nur als das äquivalent am wenigsten wirksame Kali vertreten und daher als solches in der Regel zu berechnen.

7. ***Flüchtige Bestandtheile*** resp. Glühverlust. Der Glühverlust besteht meist aus Wasser und organischen Substanzen. Die scharfe Bestimmung des Wassers ist für die Berechnung der Bestandtheile im wasserfreien Zustande, welcher letztere in technischer Hinsicht schliesslich maassgebend ist, nothwendig. Der Kohlengehalt, sofern er ein grösserer, welcher die Plasticität der Thone und deren dichtes Brennen beeinträchtigt, ist zu beachten. Gehört zu den flüchtigen Bestandtheilen (wozu auch Kohlensäure zu zählen) Schwefel, so ist auf die quantitative Ermittelung einer selbst kleinen Beimengung dieses (in Form von Schwefelkies) grossen Feindes der Thone ein besonderes Augenmerk zu richten.

Seltene Beimengungen. Hierzu gehören einzelne Metallverbindungen, deren Vorkommen ein selteneres, wie Mangan, Vanadin, Cer, Titan, Molybdän, Chrom, Kobalt, Blei und auch selbst Gold (als Zersetzungsprodukt goldhaltiger Gesteine) in verschiedenen Zuständen, worunter z. B. das Vanadin zu den sehr unliebsamen gelblichen oder grünlichen Verfärbungen gebrannter Ziegel Anlass giebt. Unter den Nichtmetallen ist auf Phosphorsäure zu achten.

Hinsichtlich des Gebrauchwerthes in der Technik wären noch anzuführen für den Thon als solchen die Bestimmung der Plasticität wie des Schwindens und der Porosität, sowie der Reinheit der Färbung beim Brennen, was aber hier nur angedeutet werden kann.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung kann sein eine nur qualitative oder eine quantitative Analyse (Gesammtpauschanalyse oder empirische) und ferner noch im Gegensatz zur empirischen Analyse eine rationelle.

Besteht ein Thon augenscheinlich aus einem Gemenge von Thon und Sand oder sonstigen gröberen verschiedenartigen Theilen, so em-

pfiehlt es sich, zur Vervollständigung vor der chemischen auch die Schlämmanalyse anzustellen, wobei es für den Thonwaarenfabrikanten wichtig ist, anzugeben, in welcher Form, Korngrösse und selbst mit Hilfe des Mikroskops, die beigemengten Mineraltrümmer und namentlich der Sand im Thone enthalten sind. Je verschiedenartiger diese Beimengungen, was bei gewöhnlichen Thonen oft in sehr grossem Maasse der Fall, um so mehr ist eine Sonderung mittels Schlämmens in die dann für sich zu analysirenden näheren Bestandtheile geboten. Man bedient sich dazu des Schlämmapparates von Schulze und des noch mehr vervollkommneten von Schöne[1]).

Die qualitative Untersuchung hat ihr Augenmerk zu richten auf die in Minimalmengen fast stets vorkommenden und bei quantitativen Bestimmungen mitunter zum Theil übersehenen löslichen Bestandtheile der Thone, wie: Chloride (Kochsalz und Salmiak), Sulfate (Gyps und Eisenvitriol) und Extraktivstoffe oder die wohl nie fehlende organische Materie.

Durch Kochen einer grösseren Menge Thones (ca. 25 g) mit Wasser, längeres Absetzen und Filtriren lassen sich die angeführten Substanzen in dem klaren Wasserauszuge mit bekannten Reagentien und Mitteln leicht nachweisen. Durch kochendes Wasser lässt sich nach Kosmann auch Eisensilikat aus einem Thone ausziehen. Organische Substanzen erkennt man an der dunklen bis schwarzen Färbung, welche die Thone beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure annehmen oder mittels Aetzkalkes, welcher durch dieselben gebräunt wird. Mittels Digerirens mit Salzsäure werden fast in allen Thonen, wenn auch nicht vollständig, so doch meist reichlich Thonerde und etwas Kieselsäure, das Eisen (auch Mangan), der Kalk[2]), die Magnesia, ein Theil der Alkalien und zuweilen Phosphorsäure ausgezogen.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird eine reichliche Menge Kieselsäure gelöst, die häufig stark gefärbt erhalten wird.

Werden die Thone andauernd mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zuletzt bis zur Verdampfung des Hydrats, so wird der thonige

[1]) „Die feuerfesten Thone“ S. 76.

[2]) Nach Senft (Thonsubstanzen, S. 82) kommt der Kalk häufig mit Humussäuren (namentlich Quellsäure) verbunden vor. In dieser Verbindung zeigt ein frischer Thon kein Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säure. Wird aber ein solcher Thon ausgegraben und der Luft ausgesetzt, dann braust er nach längerem Liegen mit Säure auf, indem der humussaure Kalk unter dem Einflusse der Luft in kohlensauren Kalk übergeht. Auch kann das Eisen in solcher Verbindung vorkommen. Gleichwie die Kieselsäure, findet sich auch der Kalk und die Magnesia, letztere als Karbonate, ausser in chemischer Verbindung mechanisch beigemengt, welche Beimengungen dann abschlämmbar sind.

Theil vollständig unter Ausscheidung fast aller in demselben enthaltener Kieselsäure zersetzt.

Auf seltenere Metalle, wie oben angedeutet, und etwa zugleich auf Schwefelkies ist die mittels kohlensauren Alkalis aufgeschlossene Thonmasse mit Hilfe der bekannten Reagentien zu prüfen (m. s. unten). Einen praktischen Werth erhält die qualitative Untersuchung erst, wenn damit eine quantitative verbunden wird, welche letztere sich bei schneller Ausführung die Aufgabe zu stellen hat, die immer vorhandenen Fehlerquellen genau kennen zu lernen, sowie die mögliche Grösse der Fehler.

Gang der Thonanalyse des Verfassers.

Bei meinen Thonanalysen wurde nachstehender Gang gewählt. Die Analyse der Thone stellt an den Analytiker in Bezug auf umsichtige wie sorgfältige Ausführung ganz besondere Ansprüche. So ist vorerst die Prüfung der angewendeten Chemikalien in hinreichend grossen Mengen vorzunehmen, und vor allem ist die des destillirten Wassers wegen der grossen Quantitäten, die davon gebraucht werden, nicht zu übersehen. Ferner ist der Einfluss der Geräthe aus Glas und Porzellan, welche ja beide aus denselben Bestandtheilen, wie der zu analysirende Thon bestehen, ja zu beachten, weshalb die Anwendung von Platingefässen, soweit das nur irgend angeht, geboten ist. Noch bemerke ich, dass man sich bei den Thonbestimmungen gar sehr hüten muss, vorgefundene minimale, d. h. unwägbare Mengen als „Spuren" anzugeben; jedenfalls ist dabei zu sagen, wie viel Material angewendet worden ist.

Von der regelrecht und richtig aus mindestens einigen Kilogramm dargestellten Durchschnittsprobe des lufttrockenen Rohthones oder des vorher geschlämmten Thones werden, nachdem eine hinreichende Menge in dem Achatmörser auf das allerfeinste zerrieben und dieselbe gesiebt worden ist, 5—6 Portionen von ca. 1—2 g abgewogen[1]).

[1]) Am besten wird ein Durchschnittsmuster des Thones von 50—100 kg gezogen und nach dem Zerkleinern und Mischen diesem erst das zur Untersuchung bestimmte Quantum entnommen. Giebt es doch Thone, welche nicht allein je nach den verschiedenen Fundstellen, sondern auch an demselben Punkt sehr nahe nebeneinander recht verschiedenartig erscheinen. Hat man diese Feinprobe von vornherein in ein gut verschliessbares Glas gebracht, so genügt es, von einem Theil derselben das hygroskopische Wasser durch Trocknen zu bestimmen, und berechnet man dann das zur Analyse angewendete lufttrockene Gewicht auf das Trockengewicht bei 120°. Wurden z. B. 2,000 g eingewogen und dieselben bei 120° getrocknet und nunmehr nur 1,912 gefunden, so sind angewendet nicht 2,000 g, sondern 1,912 g oder berechnet sich für 1 g = 0,956 g. Die abgesonderten Bestimmungen sind aus doppeltem Gesichtspunkte zu rechtfertigen und in ge-

Das hygroskopische Wasser wird durch vorsichtiges längeres Trocknen bei einer Temperatur bis zu 120°, bis zwei 1 Stunde auseinander liegende Wägungen übereinstimmen, ermittelt und darnach die Probe, wenn man das Anziehungswasser bestimmen will, unter eine Glocke in eine feuchte Atmosphäre gebracht und nach etwa 8—10 Tagen wiederholt gewogen, bis das Maximum der Gewichtszunahme erreicht ist. Den Totalglühverlust (Konstitutionswasser, Organisches und Kohlensäure) findet man durch stärkeres oder (bei grösserem Kohlengehalt) fortgesetztes Glühen unter Sauerstoffzutritt. Das Konstitutionswasser setzt sich zusammen aus dem chemisch gebundenen Wasser des Thonerdesilikats und event. des Thonerde-, Kieselsäure- wie Eisenoxydhydrates. Ist die Kohlenbeimengung bedeutend, so wird die Probe mit Schwefelsäure und Chromsäure im Kolben nach Ullgreen verbrannt und die sich bildende Kohlensäure gewogen[2]).

Eine neue Portion wird alsdann zur Bestimmung der Kieselsäure mit der 8 bis 10fachen Menge reinen kohlensauren Natrons[1]) nach innigstem vorherigen Mischen im Platintiegel durch allmähliches einstündiges, bis zur völligen Schmelzung gesteigertes Glühen aufgeschlossen. In der mit Wasser aufgeweichten und sorgfältig mit Salzsäure versetzten Masse scheidet sich die Kieselsäure aus der klar werdenden salzsauren Lösung beim Eindampfen ab. Nach völligem Eindampfen im Wasserbade wird die Masse in einem Luftbade unter gelegentlichem Umrühren bei 110° 20—30 Minuten lang erhitzt, dann mit mässig concentrirter Salzsäure durch und durch angefeuchtet und etwa eine halbe Stunde stehen gelassen. Hiernach wird sie auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verdünnung 4—5mal digerirt und dekantirt, wobei auf die von der klar abgegossenen Flüssigkeit zurückgebliebene Kieselsäure

---

wisser Hinsicht empfehlenswerth. Zuerst ist das Augenmerk auf die möglichst absolute Bestimmung der Thonerde zu richten resp. deren reine Abscheidung und vollkommenste Auswaschung, welche letztere bei der Kieselsäure nicht minder streng zu beachten ist; ferner sind die bekanntlich in relativ oft sehr geringer Menge vorkommenden, aber immerhin mit entscheidenden Beimengungen von Magnesia, Kalk, Eisen, Alkalien schärfer zu ermitteln aus Bestimmungen, welche einzig die strikte Abscheidung je der einen Substanz bezwecken.

[2]) Sofern die Beziehung zwischen Thonerde und chemisch gebundenem Wasser, wobei auch Eisen zu berücksichtigen, eine stetig gesetzmässige, was indess noch festzustellen ist, so liesse sich aus dem Gesammtglühverlust der Kohlengehalt berechnen.

[1]) Die ausschliessliche Anwendung des schwerschmelzbaren Natriumkarbonats bewirkt, dass das Schmelzen bei höherer Temperatur und, nachdem die deplacirte Kohlensäure entwichen ist, eintritt, wodurch ein Spritzen fast absolut vermieden wird.

wiederholt einige Tropfen nicht koncentrirter Salzsäure gegossen werden; alsdann wird die Kieselsäure auf ein Filter gebracht und schliesslich heiss ausgewaschen, bis die angestellte Uhrglasprobe keinen oder keinen grösseren Rückstand als das destillirte Wasser zeigt. Die getrocknete Kieselsäure wird mit dem Filter vorsichtig erhitzt und erst nach beendeter Verkohlung die Temperatur gesteigert. Der noch ziemlich heisse Tiegel wird endlich in den Exsikkator gebracht und, nachdem er abgekühlt, gewogen.

Es darf nicht versäumt werden, die so erhaltene und nach möglichst starkem Glühen wiederholt gewogene Kieselsäure mit Flusssäure zu behandeln und ist im Falle, dass ein merklicher Rest (von mehreren Milligrammen) verbleibt, derselbe zu bestimmen.

Bei vorher stark erhitzten Thonen und namentlich bei sehr heftig gebrannten feuerfesten Fabrikaten ist diese Behandlung der Kieselsäure mit Flusssäure unerlässlich, da alsdann das Aufschliessen mittels kohlensauren Alkalis ein unvollständiges und sonst die Thonerde um mehrere Procent zu gering bestimmt wird.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird stets mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure aufgekocht und nach Finkener zur Fällung der Thonerde nebst dem Eisenoxyd die siedende Ammoniaklösung mit Essigsäure übersättigt, um dann in der kochenden Flüssigkeit sehr vorsichtig den Ueberschuss von Essigsäure mit verdünntem Ammoniak zurückzunehmen. Ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure schadet nichts, wenn man stets siedend heiss filtrirt resp. mit siedendem Wasser, dem etwas essigsaures Ammon zugesetzt, ohne Unterbrechung bis zur 20000-fachen Verdünnung dekantirt. Das abgegossene Waschwasser lasse ich sämmtlich durch das Filter laufen und der Thonerdeniederschlag wird schliesslich auf dasselbe gespült, um mit kochendem Wasser das Auswaschen zu beendigen. Man kann sich dabei des Bunsen'schen Schnellfiltrirapparates mit dem besten Erfolge und wesentlicher Zeitersparniss bedienen. Das Auswaschen ist bis zum 12fachen Volumen des Thonerdeniederschlages fortzusetzen und zuletzt das Filtrat stets zu prüfen, ob es frei von Chlormetallen ist.

Das Glühen der Thonerde nebst dem Eisenoxyd geschieht nach vorsichtigem Anhitzen in einer hinreichend heftigen Oxydationsflamme. Die Thonerde wird gleichfalls wiederholt gewogen.

Zur Kontrole der Reinheit der Thonerde löse ich dieselbe in einem Kolben in dem reichlich überschüssigen[1]) Gemisch Mitscherlich's von

[1]) Auf 1 g Thonerde sind mindestens 16 g Schwefelsäure zu nehmen. Nach Penfield und Harper wird selbst vorher stark geglühte Thonerde sehr leicht in Lösung gebracht durch Erhitzen derselben mit der 5—10fachen Gewichtsmenge Kaliumbisulfat in einem Platintiegel so lange, bis Schwefelsäure entweicht (Chem.Ztg.)

8 Gewichtstheilen koncentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser. Scheiden sich dabei wollige Flöckchen von Kieselsäure aus, so wird dieselbe abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen und deren Gewicht, wenn sie sich mittels Flusssäure rein erweist, von dem der Thonerde + Eisenoxyd in Abzug gebracht und der oben gefundenen Quantität Kieselerde zugerechnet[1]). Die Kieselsäure kann, wie oben angeführt wurde, aus dem Ammoniak stammen. Das Filtrat dient dann zur Eisenbestimmung und wird, nachdem der grösste Theil der Thonerde mittels Kalis abgeschieden, das Eisen nochmals in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mittels reinen Zinks reducirt und mit Chamäleon titrirt[2]). Hierbei ist noch zu beachten, dass man sich möglichst eisenfreier Filter bedient, d. h. solcher, die vorher mit verdünnter heisser Salzsäure ausgewaschen worden. Zu einer zweiten Kontrolbestimmung kann der von der nachfolgenden Alkalienbestimmung abfallende Eisenniederschlag benutzt werden.

Nachdem in dem etwas eingeengten Filtrate von der Thonerde + Eisenoxyd durch Einrühren von Brom in die völlig erkaltete, schwach essigsaure Lösung und Uebersättigen mit hochkoncentrirtem Ammoniak etwa vorhandenes Mangan als Dioxyd gefällt und nach raschem Aufkochen sofort abfiltrirt ist, kommen die Erden zur Fällung.

---

[1]) Nach Ludwig hält die Thonerde nach der ersten Fällung stets Kieselsäure zurück und muss daher, will man die Thonerde rein abscheiden, nochmals gelöst, d. h. doppelt und bei recht starker Verdünnung gefällt werden. Z. anal. Ch. **9**, 321.

In neuerer Zeit hat Meineke diese bei den Thonanalysen, wenn sie nicht beachtet werden, unausbleiblichen Fehler eingehendst und in bestimmtester Weise verfolgt. Meineke ermittelt dabei je die Grösse dieser gewissermaassen dreifachen Quelle von Fehlern, die meist zu Gunsten der Thonerde ausfallen. Zuerst hält die abgeschiedene Kieselsäure Thonerde mit etwas Eisenoxyd zurück, hierauf reisst die mit Ammoniak gefällte Thonerde die in Lösung gegangene Kieselsäure mit nieder, welcher letzteren dann drittens hartnäckig noch ein Antheil Thonerde folgt. In 6 verschiedenen Thonen, wofür der zur Bestimmung der Kieselsäure gewählte Gang in seinen Einzelheiten nebst andern recht bemerkenswerthen Manipulationen angegeben wird, wurde so gefunden:

1. In der abgeschiedenen Kieselsäure 0,15 bis 0,33 % Thonerde + Eisenoxyd.
2. In der gefällten Thonerde 0,27 bis 0,54 % lösliche Kieselsäure.
3. In der löslichen Kieselsäure 0,07 bis 0,54 % mitgefolgte Thonerde.

Meineke, Beiträge zur Analyse der Thone. Repert. der Chemie 1887, No. 14.

Der Vollständigkeit wegen vergleiche man noch Bunsen, welcher zuerst auf diese Fehlerquellen bei den Silikatanalysen aufmerksam gemacht hat. Ann. 61, 265.

[2]) Man kann sich auch mit Vortheil der jodometrischen Methode bedienen. (Fresenius, Quant. Analyse.)

Die Flüssigkeit, welche eingeengt[1]) und übersättigt mit Ammoniak klar bleiben muss, wird rasch aufgekocht und der Kalk heiss mit oxalsaurem Ammon gefällt, nach Eindampfen des Filtrates und Verjagen des Salmiaks die Magnesia mit phosphorsaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln abgeschieden. Soll das Filtrat noch zur Alkalienbestimmung dienen, so fällt man die Magnesia mit kohlensaurem Ammon (Schaffgotsch'sche Mischung) und filtrirt nach 12—24 Stunden das Magnesium-Ammoniumkarbonat ab.

Zur Ermittelung der nicht chemisch gebundenen Kieselsäure oder des Sandes[2]) und der Muttergesteinsreste, wenn sich solche vorfinden, wird eine neue Portion von ca. 2 g mit einer reichlichen Menge ziemlich koncentrirter, reiner (bleifreier) Schwefelsäure wiederholt und andauernd in einem nicht zu engen Platintiegel erhitzt, bis die überschüssige Säure fast, aber nicht völlig abgeraucht ist, aldann gehörig verdünnt und digerirt, das Klare abgegossen, der Rückstand noch mit mässig koncentrirter Salzsäure digerirt und endlich die abgeschiedene Gesammtkieselsäure (einschliesslich des Sandes) auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt. Völlig rein ausgewaschen, getrocknet und gewogen, kann dieselbe zur Kontrole dienen[3]); wird jedoch ein Ueberschuss gefunden, so sind entschieden die weiteren ergänzenden Bestimmungen damit vorzunehmen.

Aus dieser Gesammtkieselsäure nebst Einschlüssen, welche vorher nicht zu glühen, sondern bei 100° zu trocknen ist, wird nach dem Verfahren von Lunge[4]) der Sand abgeschieden durch ein viertelstündiges Digeriren mit 5proc. Natriumkarbonatlösung, während die Silikatkieselsäure in Lösung geht. Hierauf dekantirt man den Sand durch ein Filter

[1]) Es ist wohl zu beachten, dass dieses Einengen der ammoniakalischen Filtrate in Glas- und Porzellangefässen nur nach vorherigem Ansäuern geschehen darf. Man bedient sich daher, um die hierbei entstehenden Salmiakmengen zu umgehen, besser wie oben erwähnt einer Platinschale.

[2]) Ist die Menge des gefundenen Sandes eine beträchtliche, so ist, wie gesagt, ausser der chemischen eine specielle physikalische Untersuchung für den Thonwaarenfabrikanten von Werth, d. h. es ist das Material stets zu schlämmen und, soweit dadurch eine quantitative Abscheidung möglich, die Körperbeschaffenheit zu ermitteln. Schuhmacher hält die Bestimmung der freien Kieselsäure des Rohthons in ihrer verschiedenen Körnung mit Einschluss der freien Kieselsäure im Feinthon, sowie die Farbe des ausgeschlämmten Sandes, für den technisch wichtigsten Theil der Thonuntersuchung. (Sprechsaal 1884, S. 628.)

[3]) Zur Berechnung der Kieselsäure dient ein abgewogener aliquoter Theil von dem bei 100° getrockneten Gemenge, welcher scharf geglüht wird.

[4]) Man s. weiter die unten angeführten höchst wichtigen Versuche von Lunge und Millberg: „Ueber das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien".

und wäscht ihn vollständig aus. Nachdem alsdann derselbe in eine Porzellanschale abgespritzt und mit Salzsäure ausgekocht worden, wird er filtrirt, ausgewaschen und gewogen.

Für den Quarzsand gilt dabei als Bedingung, dass sich derselbe nicht in höchst staubfeinem Zustande befindet, weil er in diesem Zustande schon merklich löslich in 5 proc. Natriumkarbonatlösung ist. Der zu untersuchende Thon ist daher vorher nicht bis auf den äussersten Grad der Feinheit zu zerreiben, da nach den Feststellungen von Lunge ein nicht geschlämmtes, nur feingebeuteltes Quarzpulver dem Natriumkarbonat noch widersteht. Enthält der Thon amorphe freie oder opalartige Kieselsäure — über deren Anwesenheit bis jetzt keine Beobachtungen vorliegen —, so fehlt es an einem Mittel, dieselbe genau abzuscheiden.

Nachdem hierauf der ungelöst bleibende Sand in eine Porzellanschale abgespritzt und mit Salzsäure ausgekocht worden, wird er filtrirt, ausgewaschen und gewogen.

Wenn die Alkalien in grösserer Menge vorhanden sind oder man dieselben getrennt bestimmen will, werden 2 g des Thones mit Salzsäure und gasförmiger Flusssäure aufgeschlossen und hierauf mit Schwefelsäure zur Trockene verdampft, wobei kein oder höchstens ein kohliger, aber keinesfalls knirschender Absatz bei nachheriger Lösung in Salzsäure sich zeigen darf. Hierauf werden mit reiner, wenig überschüssiger Aetzbarytlösung die Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd wie Magnesia abgeschieden; das Filtrat der Fällungen wird mit kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme behandelt. Nach dem Abfiltriren des neuen Niederschlages wird die angesäuerte Flüssigkeit eingedampft, der Salmiak bei gelindem Glühen verjagt, dann der gelöste Rückstand nochmals mit kohlensaurem Ammoniak (Schaffgotsch'sche Mischung) ebenso behandelt, bis die Chloralkalien rein erhalten werden, worin dann das Kali mittels Platinchlorids abgeschieden und bestimmt wird.

Im Falle, dass sich Anwesenheit von Titansäure[1]) erkennen lässt,

[1]) A. Weller hat im Bunsen'schen Laboratorium eine einfache Methode zur Bestimmung der Titansäure auf kolorimetrischem Wege ausgearbeitet. Sie gründet sich auf die Thatsache, das Wasserstoffsuperoxyd titansäurehaltige Lösungen intensiv orangegelb färbt, wenn in dem Kubikcentimeter der verdünnten schwefelsauren Lösung $^1/_{10}$ Milligramm enthalten ist, so dass noch eine sehr deutliche hellgelbe Färbung eintritt, wenn dieselbe pro Kubikcentimeter $^1/_{50}$ Milligr. enthält. Vanadin und Molybdänsäure geben eine gleiche Reaktion, sind also zu berücksichtigen. Man arbeitet am besten in verdünnten Lösungen bei Vergleichslösungen, die pro 100 ccm 10—5 Milligramm und pro 1 ccm 0,1—0,05 Milligr. Titansäure enthalten; kleine Mengen Eisen stören nicht, ebenso wenig Schwefelsäure, wenn nicht über 10 Proc. vorhanden ist. Dagegen nimmt die Färbung der Normallösung mit der Zeit, besonders im Sonnenlichte, ab.

wird nach Zersetzung des Thons mittels Schwefelsäure die Titansäure aus der erhaltenen schwefelsauren Lösung nach starkem Verdünnen und Zusatz von schwefliger Säure durch anhaltendes Kochen in einem Kolben aus gutem böhmischen Glase bei wiederholtem Zusatz von koncentrirter Lösung der schwefligen Säure gefällt. Die schweflige Säure muss das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduciren und so erhalten — sonst fällt leicht Eisenoxyd mit nieder. Seger wiegt etwa vorhandene Titansäure zusammen mit der Kieselsäure im Platintiegel nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und darauf reiner Flusssäure. Hierdurch wird die Kieselsäure verflüchtigt und die Titansäure bleibt zurück, welche aber immer noch vor dem Löthrohr zu prüfen ist. (Thonind. Z. 1893, No. 12.)

Die quantitative Bestimmung des Schwefels ist in einer besonderen grösseren Portion von wenigstens 5 g vorzunehmen. Dieselbe wird mit pulverisirtem chlorsauren Kali und allmählich zugegossener, mässig koncentrirter Salpetersäure (beide schwefelsäurefrei) gemengt, das Ganze gelinde digerirt und zuletzt gekocht unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure, bis alle Salpetersalze zersetzt sind. Die Schwefelsäure wird nach dem Verdampfen des Säureüberschusses in der hinreichend verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbaryum gefällt.

Die freie Thonerde[1]) — auf deren Vorhandensein bei einem gefundenen grösseren Wassergehalte zu schliessen und die je reichlicher sie anzunehmen, um so mehr von Wichtigkeit ist — hat man bis jetzt ermittelt durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockne, hierauf Lösen in Salzsäure und Fällen durch Schwefelammonium[2]). Ein Gehalt an kohlensaurem Kalk wird in den bekannten Kohlensäureapparaten bestimmt.

Abgekürzter, aber mehrfach kontrolirter Gang.

1. ***Aufschliessen mit kohlensaurem Natron:*** Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure; Behandeln derselben mit reiner Flusssäure; Rückstand in Salzsäure gelöst; mit Ammoniak gefällt; Niederschlag Thonerde in Abzug gebracht.

Filtrat von Kieselsäure mit Ammoniak versetzt unter Wegkochen des Ueberschusses oder Wegnahme desselben mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschuss, in der Siedehitze abfiltrirt, etwas ausgewaschen, in

[1]) Nach Vogel lässt sich eine sehr geringe Menge Thonerde durch ihre Reaktion auf organische Farbstoffe spektralanalytisch nachweisen. (Dingler's J. 223, S. 350.) Auch volumetrisch lässt sich nach Gaterby die Thonerde mit Phenolphtaleïn als Indikator leicht bestimmen, wenn sie in Aetznatron gelöst ist. (Chemiker-Ztg.)

[2]) Genaueres über Bestimmung von freier Thonerde in dem Abschnitte „Thonerdepräparate" unter Bauxitanalyse. G. L.

Salzsäure gelöst, vorgefundene Kieselsäure abgeschieden und wieder ebenso gefällt: Niederschlag Thonerde + Eisenoxyd zur Kontrole bestimmt.

2. ***Aufschliessen mit Flusssäure und Schwefelsäure***[1]**:** Abdampfen der Schwefelsäure. Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak in der bezeichneten Weise; nach mehrmaligem Auswaschen wieder Lösen in Salzsäure und abermaliges gleiches Fällen. Eisenoxyd + Thonerde gewogen, in Schwefelsäuremischung gelöst, darin Eisenoxyd mit Chamäleon bestimmt und in Abzug gebracht.

Filtrat von Eisenoxyd + Thonerde eingedampft, Kalk mit Ammoniumoxalat heiss gefällt. Flüssigkeit eingedampft und Ammoniumsalze abgeraucht. Rückstand gewogen als Magnesium- + Kaliumsulfat. Darin Magnesia bestimmt: Kali aus der Differenz.

3. ***Aufschliessen mit Schwefelsäure:*** Längeres Digeriren in Schwefelsäure, aber nicht bis zur völligen Trockne und hierauf in Salzsäure. Gewogen einen aliquoten Theil und, wie oben dargelegt, mit einer 5proc. Natriumkarbonatlösung digerirt. Ausgewaschen, mit Salzsäure gekocht, filtrirt und den Sand gewogen.

Sand endlich mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und darin event. Thonerde, Eisen und Erden bestimmt und Alkalien aus der Differenz.

Ferner möge noch der abgekürzte Gang folgen, den Richters bei seinen Thonanalysen befolgte.

3—4 g des bei 120° getrockneten Thones werden mit Fluorwasser-

---

[1]) Hinsichtlich der Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure ist ganz besonders zu beachten, dass der Thon nach vorheriger Prüfung der Reinheit des destillirten Wassers, der Säuren wie des Ammoniaks mit den genannten Säuren in einer Platinschale vollständig aufgeschlossen wird, so dass nach dem Abrauchen der Schwefelsäure durch Salzsäure völlig klare Lösung erfolgt; gelingt dies nicht sogleich, so ist der ungelöst gebliebene Rückstand wiederholt in gleicher Weise zu behandeln. (cf. d. Verf. Pyrom. Untersuchung des Thones von Girod 1898, No. 7 etc.)

Nach Johnstone wird ein schnelles und sicheres Aufschliessen durch Anwendung von festem Ammoniumfluorid bewirkt (Chemiker-Ztg. 1889). Handelt es sich um die Frage, welche häufig namentlich bei Kaolinen an den Analytiker gestellt wird, nur allein die Thonerde und etwa das Eisen korrekt zu bestimmen, so ist folgende Methode zu wählen: 1 g des Thones wird mit Flusssäure aufgeschlossen. Die aus der Lösung durch Ammoniak gefällten Sesquioxyde werden nochmals gelöst und gefällt und über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Filtrate, welche nur sehr geringe Mengen freien Ammoniaks enthalten dürfen, werden durch Zusatz von Schwefelammonium auf Abwesenheit von Thonerde geprüft. Die geglühten Sesquioxyde werden alsdann mit Soda geschmolzen, die Schmelze in Schwefelsäure gelöst und schliesslich das Eisen durch verdünnte Permanganatlösung bestimmt.

stoffsäure aufgeschlossen und die auf bekannte Weise aus den Fluormetallen erhaltene salzsaure Lösung der schwefelsauren Salze in drei gleiche Theile getheilt. In dem einen bestimmt man Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia.

In dem 2. Theile der Lösung wird das Eisenoxyd durch Zink reducirt, mit Chamäleon titrirt und die berechnete Menge Eisenoxyd von dem Gewichte des durch Ammoniak sub 1) erhaltenen Niederschlags in Abzug gebracht. Der 3. Theil der ursprünglichen Lösung dient zur Bestimmung der Alkalien. Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia werden zu diesem Behufe durch eine durchaus reine, in geringem Ueberschuss angewandte Lösung von Aetzbaryt gefällt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammon bei gelinder Wärme behandelt und der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand zur Verflüchtigung des Salmiaks schwach geglüht und mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wird wiederum, zur Entfernung der letzten Spuren gelöst gebliebener Erden, mit kohlensaurem Ammon behandelt, endlich eingedampft und der Rückstand ganz schwach geglüht. Die auf diese Weise rein erhaltenen Chloralkalimetalle werden gewogen und das Chlorkalium vom etwa vorhandenen Chlornatrium durch Platinchlorid getrennt.

Zur Ermittelung der Menge der als Sand vorhandenen Kieselsäure wird 1 g des getrockneten Thones 12 Stunden lang bei 250 bis 300° mit ziemlich koncentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt und der Inhalt derselben darauf mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird mit dem Sande abfiltrirt und ausgewaschen, woraus dann der Sand durch ein viertelstündiges Digeriren mit 5 proc. Natriumkarbonatlösung[1]) abgesondert wird und die Silikatkieselsäure in Lösung geht. Der auf diese Weise erhaltene Sand, welcher die etwaigen Mineraltrümmer enthält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Gesammtmenge der im Thone enthaltenen Kieselsäure wird durch Aufschliessen von 1 g des getrockneten Thones mit kohlensaurem Natron oder Natronkali auf bekannte Weise bestimmt. Der Gehalt an gebundenem Wasser wird durch Glühen des gleichfalls getrockneten Thones bis zum Konstantbleiben des Gewichts gefunden.

Rationelle Analyse.

Im Gegensatze zu der besprochenen qualitativen und quantitativen Analyse, die man auch nebst der mechanischen, ja einzeln die empirische nennt, steht die rationelle Analyse, deren Aufgabe es ist, das Thonerde-

[1]) Nach den umfassenden Versuchen von Lunge führt die Anwendung von Aetznatron zu ungenauen Bestimmungen.

silikat für sich zu ermitteln und dessen chemische Konstitution zu ergründen, wobei vornehmlich die Menge des Quarzsandes und der Feldspathreste festgestellt werden soll. Um dieselbe auszuführen, wird nach Seger ein Quantum des ungebrannten Thones von etwa 5 g in einer Porzellanschale mit 100—150 g Wasser aufgeweicht und bei Zusatz von etwa 2 ccm Natronlauge unter Kochen im Wasser fein zertheilt[1]). Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit werden dann etwa 25 ccm koncentrirte Schwefelsäure zugesetzt und mit aufgelegtem Uhrglase unter lebhaftem Kochen so lange erhitzt, bis Schwefelsäure beginnt abzurauchen. Hierdurch wird neben der Umwandlung des kohlensauren Kalkes in schwefelsauren nur das Thonerdesilikat, die sogenannte Thonsubstanz (Al_2O_3 $2\,Si\,O_2 + 2\,H_2O$) aufgeschlossen, die näheren Thonbestandtheile zersetzt und in Kieselsäure und schwefelsaure Thonerde umgewandelt. Der bei der Anwendung von Aetznatron nur theilweise zu ermittelnde Quarz, sowie das noch unverwitterte Feldspathpulver werden abgeschieden.

Die erhaltene Masse wird nun nach dem Verdünnen mit Wasser durch Dekantiren von der Hauptmenge der Schwefelsäure und schwefelsauren Thonerde befreit, darauf zweimal in wie dargelegt nicht einwandfreier Behandlung abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, um das leicht eintretende Sickern des Quarzes durch das Filter zu verhindern, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann geglüht und gewogen. Das Gewicht stellt den also zu gering gefundenen Quarz und Feldspath dar, der Verlust ist Thonsubstanz plus kohlensaurer Kalk, welcher letztere noch extra durch eine Kohlensäurebestimmung im Finkener'schen Apparat bestimmt wird.

Quarz plus Feldspath wird darauf mit Flusssäure aufgeschlossen, eine Bestimmung von Thonerde durch Fällen mit Ammoniak, Wiederauflösen und nochmaliges Fällen ausgeführt, und die Menge des Feldspathes aus der vorhandenen Thonerde berechnet (1 Theil Thonerde = 5,41 Feldspath). Ist der sich ergebende Gehalt an Feldspath erheblich, so thut man gut, zur Kontrole auch noch eine Alkalibestimmung auszuführen.

Die so hypothetisch und nicht fehlerfrei ermittelten Mineraltrümmer, abgezogen von dem oben bezeichneten unlöslichen Rückstande, geben den Quarz, sowie Mineraltrümmer und Quarz, abgezogen von dem angewendeten geschlämmten Thon, die sogenannte Thonsubstanz.

Ein immerhin künstlich-theoretisches Bild wird so von den „näheren Bestandtheilen“ des Thones gegeben, das aber, abgesehen von den mit

---

[1]) Auch hier ist nochmals ausdrücklich auf die am Schlusse dieses Abschnittes zusammengestellten Ermittelungen von Lunge u. Anderen zu verweisen.

dieser Bestimmungsweise (d. h. Zersetzung mit Schwefelsäure) verbundenen und nicht zu verhehlenden grösseren analytischen Fehlerquellen[1]) von dem wirklichen sehr abweichen wird, wenn die unzersetzten Mineralbestandtheile nicht unalterirter Feldspath, sondern von anderer und, wie wiederholt nachgewiesen wurde, von recht verschiedener Natur sind. Weiterhin ist, was die Kaoline angeht, daran zu erinnern, dass Hussak (Sprechsaal 1889, No. 8) mehrere mikroskopisch untersuchte, aber keinen Feldspath darin wahrnehmen konnte.

Betrachtet man die angeführten Bedenken, so erscheint es geeigneter, in der Elementaranalyse des Thones die fernerhin gefundenen Bestandtheile positiv in der Art anzugeben, dass man in der Gesammtkieselsäure, auf Grund des Aufschlusses mit Schwefelsäure und Auskochen mit kohlensaurem Natron, die chemisch gebundene Kieselsäure (in den Thonbestandtheilen), ferner den Sand inkl. der etwa vorfindlichen Mineraltrümmer, sowie mittels weiteren Aufschliessens die Komponenten der letzteren mit Ausnahme der Kieselsäure, also Thonerde, Eisen, Erden, Alkalien im Einzelnen ermittelt und in Procenten angiebt, d. h. für 100 Theile Sand berechnet, und so ein analytisch gleiches und insofern positives Bild von dessen Beimengungen erhält, welches auf das pyrometrische Verhalten in bestimmter Weise schliessen lässt. In dem, wie gesagt, nicht so seltenen Falle, wo keine Mineraltrümmer oder nur unbestimmbare Spuren gefunden werden, d. h. der Sand rein ist, ergiebt sich die bei genauer und sorgsamer Befolgung des vorstehend beschriebenen und abgeänderten Verfahrens absolute Menge des Quarzsandes.

Schliesslich ist überhaupt zu bemerken, dass selbst, wenn auch der analytische Befund hinsichtlich der in Schwefelsäure ungelöst gebliebenen Thonerde auf einen Gehalt an Feldspath deutet, letzterer problematisch bleiben muss, wenn in dem Sande mehr Alkalien als Thonerde gefunden wurde, da bei den verschiedenen Feldspathen sich stets das umgekehrte Verhältniss findet und nach Rammelsberg das Verhältniss Al : R : Si wie 1 : 1 : 6 zu setzen ist.

Untersuchungen von Lunge und Millberg.

Wir gelangen zu den schon öfter erwähnten, ebenso erschöpfenden als mustergültigen Abhandlungen von G. Lunge und vornehmlich der von Lunge und Millberg über das Verhalten der verschiedenen Arten von Kieselsäure zu kaustischen und kohlensauren Alkalien[2]), wodurch wir den Verfassern Feststellungen verdanken, welche alle älteren Ar-

[1]) Es fehlt dabei namentlich an einer Kontrole der durch Schwefelsäure erreichten jedesmaligen vollständigen Zersetzung.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, H. 13.

beiten über denselben Gegenstand überholen und völlig neuen Aufschluss in die bisher verwirrten Behauptungen bringen und somit von weitgehendster Bedeutung sind. Geboten ist daher in mehr als einer Beziehung, auf diese Arbeiten näher einzugehen und die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammenzufassen.

Ermittelt wurde 1. unter den verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure, wozu für die quarzartige Bergkrystall in verschiedener Korngrösse bis zur staubfeinen[1]) diente, und dann der amorphen, und zwar diese im freien, frisch gefällten oder erhitzten Zustande, sowie auch ein Gemenge von amorpher Kieselsäure mit Quarz in der verschiedenartigen Körnigkeit.

2. Wurde als Lösungsmittel versucht Natriumkarbonat und im Vergleich dazu Aetzalkalien. Die Aetzalkalien sind wie bekannt von stärker lösender Wirksamkeit; dagegen verdient das Natriumkarbonat als Scheidungsmittel den entschiedenen Vorzug vor den Aetzalkalien, weil Lösungen davon Quarzkieselsäure nur im staubfeinen Zustande und sonst nicht angreifen. Ferner greifen, was der Vollständigkeit wegen zu bemerken, Natriumkarbonat wie auch Natriumhydrat den Quarz überhaupt etwas mehr an als gleich starke Mengen der Kaliumverbindungen, wovon der Grund wohl darin zu suchen ist, dass bei gleicher Procentigkeit die Natriumverbindungen mehr Moleküle enthalten.

3. Kommen in Betracht die bei den Lösungen mitspielenden Umstände, d. h. der Einfluss der Korngrösse und Temperatur, sowie die dabei auftauchenden und durch angewendete besondere Verhütungsmittel zu überwindenden Schwierigkeiten, wozu namentlich gehört das mechanische Durchgehen des Quarzes in feinster Form, des Staubmehls, durch das Filter, wenn dasselbe auch ein „gehärtetes“ von Schleicher und Schüll ist, welches jedoch nach den vorgenommenen Versuchen kaustischen Laugen vollkommen widerstand. Zur Verhütung diente dabei Alkohol, der aber bei staubfeinem Quarz- oder Bergkrystallpulver versagte; dagegen bewährte sich vollständig ein Sättigen der Lösung mit Kochsalz und Auswaschen mit koncentrirter Kochsalzlösung.

4. Wurden aus den sehr gründlichen Versuchen folgende Schlüsse gezogen, die zur Aufstellung bestimmter maassgebender Sätze führten.

Für den Quarz oder den Bergkrystall wurde festgestellt, dass derselbe in Form gröberen Pulvers durch Kochen mit koncentrirten Lösungen von Alkalikarbonat nicht angegriffen wird, während bei staubfeinem Pulver 1 Proc. Natriumkarbonat noch sehr merklich

---

[1]) „Staubfein“ nennen Lunge und Millberg die durch Schlämmen und längere Ruhe der Schlämmflüssigkeit erhaltene Substanz, im Gegensatz zu der durch Beuteln durch feinste Seidengaze erhaltenen Korngrösse.

einwirkt. Gegenüber dem Karbonat lösen die Aetzalkalien bereits bei Digestion auf dem Wasserbade das feine Quarzpulver. In heisser Aetzalkalilösung ist es sogar leicht löslich. Der, wie wir nun bestimmt wissen, in staubfeinem Zustande in Alkalikarbonat lösliche Quarz verhält sich demnach gegen die beiden Lösungsmittel je nach der Korngrösse durchaus verschieden.

Die amorphe Kieselsäure, wofür pulverisirter milchweisser Opal diente, verhält sich anders, je nachdem sie in Mineralien im freien Zustande auftritt oder aber aus ihren Verbindungen frisch abgeschieden worden ist und je nachdem diese einer mehr oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt wird. Mittels Natriumkarbonats ist die amorphe Kieselsäure nicht vollständig in Lösung zu bringen, dagegen wird von einer 10proc. Kali- oder Natronlauge staubfeines Opalpulver völlig gelöst. Ist die Erhitzung eine geringere oder die Lauge weniger procentig, so erfolgt die Lösung unvollständiger. Die Aktivität der amorphen Kieselsäure hängt, was bemerkenswerth, von ihrem Wassergehalt ab. Gemenge von quarzartiger Kieselsäure mit Opal ergaben, dass mittels Kalilauge eine genaue Trennung des Opals vom Quarz nicht zu erzielen ist.

Nach den weiteren Versuchen löst sich gefällte lufttrockene Kieselsäure schon in 1proc. Natriumkarbonatlösung auf dem Wasserbade oder vollständig nach wenigen Minuten Kochen. Genau dasselbe Verhalten zeigte eine 8 Tage lang über koncentrirter Salzsäure getrocknete Kieselsäuregallerte. Wurde dieselbe bei 100, 200 und selbst 300° getrocknet, so löste sich die Kieselsäure noch, wenn auch langsamer. Nach schwachem Glühen war die Lösung nicht mehr vollständig.

Untersucht wurden noch Gemenge von gebeuteltem Quarz (Bergkrystall) mit gefällter Kieselsäure. Dasselbe mit Sodalösung im Wasserbade behandelt, wobei das Auswaschen immer anfangs mit heisser, aber verdünnter Sodalösung, später mit Zusatz von Alkohol erfolgte — was jedes Durchgehen von fester Substanz verhinderte — löste sich der Quarz des Gemenges genau so wie ein solches, worin sich auf ein Drittel staubfeines zwei Drittel gröberes Pulver befand. Gefällte unreine Kieselsäure widersteht, wie auch von anderen Analytikern gefunden wurde, mehr oder weniger den Lösungsmitteln.

Von ähnlicher Bedeutung als die Korngrösse ist, wie gesagt, die Temperatur bei Anwendung der Lösungsmittel. Beim Kochen löst sich nämlich durchgängig in derselben Zeit etwa dreimal so viel Substanz als bei Digestion auf dem Wasserbade.

Es ergeben sich demnach folgende kurzgefasste Schlüsse:

I. Für die anzuwendenden Lösungsmittel.

1. ***Aetzalkalien.*** Dieselben zeigen durchweg eine viel grössere Lösungsfähigkeit als die Karbonate und geben ein unvollkommenes Trennungsmittel für die verschiedenen Arten der Kieselsäure, abgesehen davon, dass sie die Filtrationen und Auswaschungen bedeutend erschweren.

Aetzalkalilaugen dürfen somit zur Trennung von quarzartiger und anderer Kieselsäure nicht angewendet werden, weil sie zu viel Quarz auflösen.

2. ***Natriumkarbonat.*** Dasselbe greift die staubfreie Quarzkieselsäure nicht an und liefert ganz brauchbare Resultate, wo es auf Trennung von gröberem Quarz von freier, verbindungsfähiger Kieselsäure ankommt. Das Filtriren und Auswaschen geht viel leichter von Statten als bei Aetznatron.

Ist in einem Gemenge von quarzartiger und anderer Kieselsäure staubfeiner Quarz vorhanden, so ist eine genaue Trennung nur möglich, wenn letzterer vorher durch Schlämmen vom Staube befreit wird.

II. Für die zu lösenden Kieselsäurearten.

3. ***Quarz*** oder Bergkrystall verhält sich, wie als neue Thatsache festgestellt wurde, je nach der Korngrösse durchaus verschieden. Gröberes, d. h. von staubfeinem freies Pulver, welches jedoch schon durch feinste Gaze gebeutelt sein darf, wird von Natriumkarbonat nicht angegriffen, dagegen staubfeines recht merklich, und lässt sich daher jenes abscheiden.

Die bezeichnete Thatsache, welche, wie gesagt, durch die vorliegende Untersuchung nunmehr aufgedeckt worden, ist für die chemische Analyse nicht nur beachtenswerth, sondern entscheidend. Nimmt, wie selbstverständlich, mit der grösseren Feinheit, wobei mehr Angriffspunkte in Wirksamkeit treten, die Löslichkeit zu, so ist in dem vorliegenden Falle der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit ein ausserordentlicher.

4. Die ***amorphe*** Kieselsäure oder Opal weist eine verschiedene Löslichkeit auf, je nachdem sie im freien Zustande oder frisch abgeschieden worden und alsdann einer mehr oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt wird.

5. Gemenge von ***Quarz und Opal*** lassen sich nicht genau durch Natriumkarbonat von einander trennen.

6. ***Gefällte*** Kieselsäure löst sich leicht in Natriumkarbonatlösung, auch wenn sie bei 100—300° getrocknet worden, doch alsdann langsamer und nach schwachem Glühen nicht mehr vollständig.

7. ***Gefällte*** Kieselsäure mit staubfeinem Quarzpulver löst sich in Natriumkarbonatlösung genau so, wie eine Mischung, bestehend aus 33 Proc. staubfeinem und 66 Proc. gröberem Pulver.

III. Praktisch anzuwendende Methoden.

Für die Analyse von natürlichen oder künstlichen Silikaten, wobei es auf eine genaue quantitative Trennung von quarzartiger und freier, verbindungsfähiger Kieselsäure ankommt, liefert die Abscheidung mit Natriumkarbonatlösung ganz brauchbare Resultate, wenn man das Pulvern der Substanz in gewöhnlicher Weise vornimmt, d. h. so lange, bis sich alles durch feinste Seidengaze beuteln lässt, wobei nur etwa ein Drittel in „stahlfeinen" Zustand (S. 516 Anm.) übergeht.

Bei der Aufschliessung des gebeutelten Materials durch Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 110° lässt sich die quarzartige, von der aus Silikaten abgeschiedenen Kieselsäure durch viertelstündige Digestion auf dem Wasserbad mit 5proc. Natriumkarbonatlösung trennen, mit einem 0,2 Proc. der Gesammtkieselsäure nicht überschreitenden Fehler, wonach die abgeschiedene (verbindungsfähige) Kieselsäure entsprechend zu hoch und der Quarz zu niedrig gefunden wird.

Fände sich amorphe, freie Kieselsäure beigemengt, so würde dafür ein genaues Abscheidungsmittel fehlen und müssten wir uns mit einer ungefähren Trennungsweise begnügen; doch scheint dies kaum vorzukommen.

Für praktische Zwecke ist somit die von Lunge und Millberg ausgearbeitete Methode als genügend genau und jedenfalls als die genaueste bisher bekannte zu bezeichnen.

B. Pyrometrische Prüfungsmethoden.

Der pyrometrischen Bestimmung überhaupt kommt besonders für die feuerfesten Thone, vornehmlich wegen ihres immerhin vorab maassgebenden unmittelbaren Resultats, die erste präjudicirende Entscheidung zu; die dabei befolgten Methoden, welche absolute, relative und empirische sein können, verdienen daher eingehender aufgeführt zu werden.

Die Prüfung der Schmelzbarkeit der Thone richtet sich sowohl nach dem dabei gesteckten Ziele, als auch theilweise nach den Anforderungen, die an den zu untersuchenden Thon gestellt werden. Die Untersuchung ist meist nur in relativer Weise oder in Beziehung zu den genannten Vorfragen anzustellen. Ist das Ziel ein blos annäherndes, will man wissen, welche Stellung im Grossen und Ganzen ein Thon hinsichtlich seiner Schmelzbarkeit einnimmt, so kann man sich der direkten Bestimmungsweise bedienen, d. h. der Thon wird als solcher, sei es im Rohzustande oder zweckdienlich vorbereitet, doch ohne fremdartigen Zusatz, der entscheidenden Prüfungshitze ausgesetzt. Besonders in dem Falle, wo man ein negatives Resultat erwartet, kann so die

Prüfung vor dem Löthrohr hinreichen, welche die wenig schwerschmelzbaren und keinenfalls mehr zu den hochfeuerfesten zu rechnenden Thone schon bestimmt und unzweifelhaft angiebt. Es ist dabei erforderlich, dass der Thon in Form feiner und dünner Schuppen, welche durch Aufstreichen des flüssigen Thonbreies auf ein gefettetes Papier sich herstellen lassen, angewendet wird.

Sind die Anforderungen grössere, so ist nothwendig, weiter zu gehen. Die Hitze, die das Löthrohr giebt, ausgenommen etwa einen sehr kleinen Punkt der Oxydationsflamme, muss man vertauschen mit der intensiveren und anhaltenderen im Schmiedefeuer, oder sind die Ansprüche noch mehr gesteigerte, so muss man zur Schweissglühhitze (Aussetzen der Proben auf irgend einer Schweissofenbrücke) oder dem Porzellanfeuer in seinem stärksten Vollbrande, oder endlich zur kontrolirten Platin-Schmelzhitze, wobei ein Aufnehmen des Platins von Kohlenstoff oder Silicium ausgeschlossen wird, übergehen.

Als Probekörper können bei der Prüfung das trockne Thonpulver oder zweckdienlicher beliebig geformte Versuchsobjekte dienen. In der Praxis formt sich der Töpfer ein Thonblatt, welches er nur an zwei Seiten unterstützt, und achtet darauf, ob eine Krümmung desselben in Folge von Erweichung eintritt. Andere stellen sich einen Thonstab oder irgend ein Gefäss oder Probeziegel dar und prüfen so die Thone in ähnlicher Weise. Dr. Otto fertigte von den zu prüfenden Thonen je zwei Steine von denselben Dimensionen an und setzte die so erhaltenen 4 Probesteine kreuzweise in einem Sefström'schen Ofen einer hohen Temperatur aus, beobachtend deren grösseres oder geringeres Schmelzen.

Ist ferner das Ziel ein höheres, welches ein System oder eine Klassifikation verfolgt, oder selbst ein wissenschaftliches, so reicht die direkte Bestimmungsweise[1]) nicht aus, und wir müssen unsere Zuflucht zur indirekten nehmen, es müssen Zusätze zur Vermittelung oder bestimmte, einheitliche, unter sich vergleichbare Anhaltspunkte gewählt werden.

Drei ältere Methoden, welche der Vollständigkeit halber hier kurz angeführt werden mögen, können dabei in Anwendung kommen, Kieselsäure, Thonerde oder ein Gemenge von beiden, die gewissermaassen als Titrirmittel für den zu bestimmenden Thon dienen. Die zu prüfenden Thone werden dabei in bestimmten Maass- oder Gewichtsverhält-

[1]) Die Veränderungen, welche die Thone in höheren Temperaturen erleiden, lassen sich nicht auf ein einfaches, stetig in höherem oder geringerem Grade zu- oder abnehmendes Kennzeichen beschränken. Es geben verschiedene Thone auch verschiedene Glüherscheinungen, die unter einander nicht parallel gehen, abgesehen davon, dass zwei Thone je nach dem Hitzegrade, dem sie unterworfen werden, sich bald gleich, bald verschieden, ja gar widersprechend verhalten können. Cfr. d. Verf.: „Auffallende pyrometrische Erscheinungen". Notizbl. 1877, Heft III.

nissen versetzt und hierauf die aus diesen Gemengen geformten Proben geglüht. Als ältestes Verfahren des Verf. wurde die Quarzmethode eingeführt, wobei reines Quarz- oder Bergkrystallpulver den Maassstab zur vergleichenden Bestimmung der Schwerschmelzbarkeit abgab. Je leichtflüssiger ein Thon, um so mehr Quarz wird zur Prüfung gebraucht, und je strengflüssiger er ist, um so weniger. Die verbrauchte Menge Quarz, wodurch ein bestimmter Grad der Schwerschmelzbarkeit erreicht wird, diente als Maass für die Feuerfestigkeit des Thones. Die Quarzmethode ist indess gewissen Beschränkungen unterworfen und namentlich, was die Prüfungshitze angeht[1]).

In ähnlicher, aber hinsichtlich der Steigerung der Prüfungstemperatur verhältnissmässig unbeschränkter Weise kann statt Quarz Thonerde genommen werden: die Thonerdemethode, deren sich Richters bediente. Die Thonerde ist sehr wirksam, sie steigert rasch die Schwerschmelzbarkeit eines Thones, d. h. kleine Mengen davon sind entscheidend, wodurch aber andererseits geringe pyrometrische Differenzen nicht mehr messbar werden, und die Methode mit Verengerung der Messskala und Steigerung der unvermeidlichen Fehlerquellen an Schärfe einbüsst.

Das Gemenge aus Kieselsäure und Thonerde bietet ein beträchtlich massenhafter anwendbares Titrirmittel dar, wodurch nicht blos der Einfluss der Fehlerquellen wesentlich vermindert, sondern auch gewissermaassen der Maassstab ein grösserer oder vielmehr die Ablesungsskala eine längere wird und deren Grade an Zahl wie an Deutlichkeit gewinnen. Das Gemenge verträgt, wenn beide Erden völlig rein sind, worauf daher besonders zu achten ist[2]), annähernde Platinschmelzhitze, ohne Zeichen von Schmelzung erkennen zu lassen.

Mischung. Behufs höchst inniger Mischung werden die beiden Prüfungskörper in der Achatschale zerdrückt und auf das Feinste durcheinander gerieben, hierauf in kleinen Portionen mit Wasser angemacht und als steifer Brei anhaltend mit dem Platinspatel durcheinander geknetet, bis sich daraus kleine Kuchen formen lassen. Diese Kuchen in beliebiger Form werden getrocknet, hierauf nochmals feinst zerrieben und das erhaltene Pulver über der Lampe geglüht, worauf die fertige Prüfungsmasse in einer mit einem Gummistopfen verschliessbaren Flasche aufbewahrt wird.

Darstellung der Proben. Eine kleine, einer sorgfältig dargestellten Durchschnittsprobe entnommene Menge von höchstens 1 g des

[1]) Cfr. d. Verf. „Die feuerfesten Thone", neue Auflage, S. 126.

[2]) Die Kieselsäure darf, mit Flusssäure behandelt, nicht den mindesten Rückstand geben, und ist die Thonerde zu prüfen auf Freiheit von Schwefelsäure, Kieselsäure, Eisen und Alkalien.

zu prüfenden Thones wird in dem Achatmörser mehr zerdrückt als zerrieben, hierauf stark, wenigstens 10 Minuten, über der Lampe geglüht, dann im Chlorcalciumglase abgekühlt, wonach mehrere Portionen von je 0,1 g abgewogen werden. Zu einer jeden solchen Portion fügt man die gleichfalls völlig trocken abgewogene Prüfungsmasse in ein- bis zehnfachem Gewichtsverhältnisse. Zum Zwecke der innigsten, vollkommensten Mischung eines jeden neuen Gemenges werden die Gemengtheile in der Achatschale durcheinander gemischt und alsdann mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, welchen man mit dem Platinspatel andauernd um- und durchknetet, bis die Masse hinreichend angetrocknet ist, um Proben resp. kleine Cylinderchen oder andere geometrische Figuren daraus formen zu können. Diese werden mit Nummern bezeichnet, und zwar auf den Kreisflächen mit der des bezüglichen Thones und auf der Seite mit der dem jedesmaligen Normalzusatze entsprechenden. Nachdem alsdann die Proben gut und scharf angetrocknet worden sind, um ein späteres Springen zu verhüten, werden sie schliesslich der Prüfungshitze unterworfen.

Wie bei der Quarzmethode wird auch hier, je leichter schmelzbar ein Thon ist, um so mehr von dem Gemenge der kieselsauren Thonerde verbraucht, um einen angenommenen Normalgrad der Schmelzbarkeit oder auch Unschmelzbarkeit, selbstredend stets für dieselbe oder nur in engen Grenzen schwankende Prüfungshitze, zu erreichen.

Als solchen Normalgrad oder vielmehr als Kriterium dafür empfiehlt sich wegen der objektiven Markirung eine bestimmte Kennzeichnung der Unschmelzbarkeit. Der bekannte Unterschied, welcher zwischen dem Bruche des Porzellans und dem der Fayence besteht, eignet sich zu einem präcisen Unterscheidungsmerkmale. Die Fayence mit der erdigen, der feuchten Lippe anhängenden oder Flüssigkeit einsaugenden Bruchfläche ist sofort unverkennbar charakterisirt gegenüber dem Porzellan mit dem halbglasigen, wasserdichten und Wasser nicht einlassenden Bruche. Ist das Auge etwa bei Uebergängen von dem einen Zustande in den andern zweifelhaft, so entscheidet ein Tröpfchen gefärbter Flüssigkeit, wozu die mit Tinte gefüllte Schreibfeder das allereinfachste Mittel bietet. Hat man z. B. einen gewöhnlichen feuerfesten Thon mit der einfachen, zweifachen u. s. w. bis zehnfachen Menge des Normalgemenges versetzt und die verschiedenen entsprechend numerirten Proben der annähernden Platinschmelzhitze ausgesetzt, so wird eine Reihe erhalten, wovon nach dem Glühen die Proben mit dem geringen Zusatze porzellanartig dicht und die mit dem höheren Zusatze erdig sind. Schlägt man die Proben behufs Prüfung mit der gefüllten Feder durch, so lässt sich auf ersteren eine scharf markirte Linie ziehen, ohne irgend ein Einsaugen wie bei Fliesspapier zu zeigen; bei letzteren hingegen, den zusatzreicheren,

zieht die Tinte ein, sie giebt einen sogenannten unreinen, blasser gefärbten Strich. Den Uebergang dazwischen bildet noch unterscheidbar der klatschende, aber nicht oder kaum abgeblasste Strich, ähnlich frischen Schriftzügen, welche flüchtig mittels Abpressens kopirt sind. Der Tintenstrich des erdigen Bruches ist wohl und besonders zu unterscheiden von demjenigen, welcher bei einer porzellanartigen, aber löcherigen Masse sich ziehen lässt. Hier wird auch die Flüssigkeit eingesogen; eine Täuschung jedoch in dieser Hinsicht vermeidet man einfach durch ein wiederholtes Bestreichen mit der Feder, nachdem der erste Strich eingetrocknet ist. Bei den löcherigen Proben findet alsdann kein weiteres Eindringen statt, während bei der erdigen ein Einsaugen noch wahrzunehmen.

Glühen der Proben. Das Glühen der Proben geschieht am geeignetsten in dem Deville'schen Ofen[1]), wobei auf eine grösstmögliche Gleichmässigkeit der vorzunehmenden einzelnen Operationen zu achten ist, so hinsichtlich der Luftzuführung, die durch ein angebrachtes Manometer zu kontroliren ist, des Brennmaterials, des Schürens, des Glühtiegels und dessen Stellung, wie dessen äusseren und inneren Dimensionsverhältnissen. Sehr empfehlenswerth ist dabei, sich einer Kontrolprobe zu bedienen, so z. B. eines Gemenges aus 1 Gewichtstheil reiner Thonerde mit 1, $1^{3}/_{10}$ und $1^{4}/_{10}$ u. s. w. Gewichtstheil reiner Kieselsäure und je das Gemenge mit 1 Gewichtstheil des besten feuerfesten Thones versetzt, woraus dann zuletzt kleine Cylinderproben geformt werden. Mit Hülfe dieser Cylinderchen als Pyroskope lässt sich aus deren Veränderung nach dem Glühen, namentlich aus der Stellung gegeneinander, der je erreichte Hitzgrad sehr bestimmt kennzeichnen und stets wiederfinden. Mit den hierbei zu erlangenden maassgebenden Glüherscheinungen muss man als Vorbedingung sich durch mehrmals wiederholte Glühversuche ebenso genau als sicher vertraut gemacht haben.

Zur Kontrole über die Gleichmässigkeit der Hitze oder deren Verschiedenheit an verschiedenen Punkten im Innern des Prüfungstiegels ist das einfachste Mittel, Proben derselben Art gleichsam als Wächter an verschiedenen Stellen anzubringen.

Methoden.

Gehen wir über zu den bei der pyrometrischen Bestimmungsweise angewendeten Methoden oder den dabei geltenden Regeln und schicken vorerst einige allgemeine Gesichtspunkte voraus. Selbstverständlich ist

[1]) Der von dem Verf. abgeänderte und zu diesen Glühproben besonders hinsichtlich der geeignetsten Verhältnisse der Wand- und Schachtstärke und dessen Höhe auf Grund zahlreicher Versuche ausprobirte Deville'sche Ofen findet sich beschrieben in „Die feuerfesten Thone“ neue Aufl. S. 131 ff.

das mittels vergleichender Ermittelungen zu erzielende pyrometrische Resultat um so verlässlicher, je mehr dasselbe einerseits auf dem gleichen Glühbefunde mehrfach abgeänderter Versuche begründet wird, und andererseits sind die Schlüsse mehr sichere, wenn sie aus zutreffenden Daten in verschiedenen Temperaturen abgeleitet werden. Eine wiederholte Uebereinstimmung gewisser Merkmale gestattet bestimmte Schlüsse zu ziehen, wohin namentlich gehört, der pyrometrischen Beurtheilung stets mindestens zwei verschiedene und in bestimmter Weise kontrolirte Temperaturen[1]) zu Grunde zu legen, d. h. ausser einem höheren und einem je nach dem Ausfall der Glüherscheinungen herabgeminderten Hitzgrade schliesslich mehrere geringere, welche letztere insbesondere zur Ermittelung der Brandfarbe, sowie des Schwindens etc. dienen.

Wenden wir uns zu den sich ergebenden Regeln, die bei der Ausführung der einzelnen Methoden zu beachten sind und wovon mit Bezug auf das Gesagte die wichtigsten hier in bestimmten abschliessenden Sätzen zusammengestellt werden sollen.

1. Muss als Hauptsatz für derartige Ermittelungen gelten, dass sich, wie bereits angedeutet wurde, dieselben nicht auf nur einen Schmelzversuch beschränken oder nie mit einem einmaligen Glühbefunde begnügen dürfen, da alsdann nicht blos ein überhaupt ausreichender Anhalt, sondern sich, was ungleich gefährlicher, nachweislich Fehler einschleichen und ungünstigenfalls sogar starke Irrungen vorkommen können[2]).

2. Kann nicht oft genug daran erinnert werden, dass sich die Daten für die Beurtheilung der feuerfesten Thone je nach der Prüfungstemperatur ändern, welche daher unerlässlich so bestimmt als möglich mittels Pyrometer oder mit Beziehung auf sonstige dafür erprobte Anhaltspunkte jedesmal anzugeben ist, da je nach dem angewendeten Hitzgrade das Maass für das Einordnen, sowie die pyrometrische Stellung wechselt, und liegt hierin die Begründung, weshalb nothwendig für die zu befolgende Methode eine nochmalige und selbstredend bei irgend einem auftauchenden Zweifel zu wiederholende und je nach dem vorliegenden Fall mannigfach abgeänderte Glühungen vorzunehmen sind, oder es ist nochmals zusammengefasst nur ein erschöpfendes und sicheres Schlussresultat mittels einer Reihe unter sich stimmender Daten festzustellen. Eine sowohl zu geringe wie andererseits auch allzu hohe Prüfungstemperatur sind mit eigen-

[1]) s. „Die feuerfesten Thone“ n. Aufl. S. 183.

[2]) Das citirte Buch S. 184 ff., sowie der Verf. „Die Giroder Thone“, Sprechsaal 1898, No. 7—10.

thümlichen Fehlerquellen verbunden. Erstere führt unversehens zu Täuschungen und darf keinenfalls daraus ohne positive Versuche auf das Verhalten in höherer Temperatur geschlossen werden. Bei sehr hoch gesteigerter Temperatur, welche indess immerhin vor zu günstiger Beurtheilung behütet, darf nicht übersehen werden, dass alsdann andere Umstände, wie Verstäubung, auch etwa Verflüchtigung, sowie die Einbettungs- und Berührungsmittel und auch auf die Art des Tiegelmaterials oder der Schlacke, Asche, begünstigt durch die hohe Temperatur, die Reinheit und damit Sicherheit des Resultats verschiedentlich zu beeinflussen vermögen. Ferner ist bei manchen Thonen, welche z. B. in geringerer Temperatur gleiche Glüherscheinungen zeigen, dann aber in höherer eine abweichende oder verschiedene Stellung einnehmen, einem solchen Nichtparallelgehen der Schmelzzeichen die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden, behufs Klarstellung scheinbarer Widersprüche.

3. Es kommt daher wie bei allen nicht völlig absoluten und daher mehr relativen Ermittelungen darauf an, Durchschnittszahlen einzusetzen und sich mittlere Werthe aus mehreren und zusammenstimmenden, verschiedenen Glühungen zu verschaffen und darauf das pyrometrische Urtheil zu begründen.

Weiterhin lässt sich in Verfolg der aufgestellten Regeln für die Praxis gewissermaassen ein und jetzt weit vorherrschend vom Verf. befolgter Mittelweg einschlagen.

Man bestimmt mittels der letztgenannten Methode gewisse allgemeiner bekannte Thone, welche gleichsam als Marksteine oder Normalthone[1]) festgestellt werden, und vergleicht nun in Feuer irgend einen fraglichen Thon mit diesen, indem hiermit in gleicher Weise die Proben der bekannten Normalthone einem bestimmten, keinenfalls zu geringen, doch bei den pyrometrisch höher stehenden Thonen mehr zu steigernden Hitzgrade als bei den pyrometrisch niedriger stehenden unterworfen werden und beobachtet wird, mit welchem der normgebenden Thone der zu prüfende zusammenfällt oder welchem er sich mehr oder weniger nähert. Selbstredend sind dabei ebenso wie vorhin die genannten Vorsichtsmaassregeln beim Glühen, sowie die angegebenen Kontrolirungen und das Uebereinstimmen je verschiedener, absichtlich abgeänderter Vergleichsmomente, sowie das Aussetzen der Proben verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise streng zu beachten. Man schliesst bei diesem Verfahren ganz eigentlich aus dem Bekannten auf das Unbekannte, wobei, eine je grössere Sicherheit man sich in der Beobachtung der einzelnen Glüherscheinungen durch umfassende Vorübung mit den aufgestellten Normen verschafft hat, um so zutreffender der Schluss oder das Urtheil ausfallen wird.

[1]) Cfr. dasselbe Buch n. Aufl. S. 142.

Die Normalthone.

Eingehend finden sich beschrieben die zu den Feuerfestigkeitsprüfungen benutzten natürlichen Thone, als Normalthone bezeichnet, in dem wiederholt citirten Buche des Verfassers, worauf wir kurz verweisen. Besonders ist daselbst besprochen die Aufgabe der Normalthone und deren Ziel, die Bestimmungsweise des pyrometrischen Abstandes unter denselben mit Hülfe des oben angeführten Titrirgemenges von Thonerde und Kieselsäure, sowie die entschiedenen Vorzüge, welche die Normalthone beim Einordnen der feuerfesten Thone künstlichen Gemengen gegenüber bieten. Hier nur kurz besprochen, besteht die Aufgabe und das Ziel der Normalthone darin, Normen für die pyrometrische Bestimmungsweise der Thone in möglichst zuverlässigen und vergleichbaren Zahlen auszudrücken, und sollen sie neben engster Fühlung mit der immerzu fortschreitenden Fabrikation, der Erfahrung im Grossen, eine stets wechselseitige Kontrole und Vervollständigung unter sich und gegenüber den zu prüfenden Thonen ausüben.

Zur Ermittelung des pyrometrischen Abstandes unter den Normalthonen wurden dieselben in Bezug auf ihre grössere oder geringere Schmelzbarkeit mit einem Zusatz aus gleichen Gewichtsmengen reiner Kieselsäure und Thonerde, welcher kurzweg mit Normalzusatz bezeichnet werden mag, gewissermaassen titrirt, wie oben bereits dargelegt wurde. Hierbei galt das Verhalten des höchststehenden Thones der ersten Klasse, mit dem Zusatz in gleicher (also einfacher) Menge Normalzusatz versetzt und in einer bestimmten Prüfungshitze geglüht, als Maassstab. Die so gekennzeichnete Feuerfestigkeit (F) jenes obersten Normalthones von Altwasser wurde der Einfachheit wegen kurzweg = 100 gesetzt. Da nämlich die pyrometrische Untersuchung ergab, dass die Schwerschmelzbarkeit des obersten Normalthones sehr nahe mit der des Normalzusatzes zusammenfällt und daher pyrometrisch als identisch gelten darf, ist es gerechtfertigt, für die Aufstellung der Skala den bezeichneten Normalthon für sich als Einheit zu setzen. Bei einem Thone, welcher nur den zweifachen Zusatz erfordert, um sich in gleicher Prüfungshitze ebenso schwer schmelzbar zu verhalten, ist $F = 100 - 2$, oder um eine Skala mit grösseren Zwischenräumen zu bekommen, wurde diese Zusatzmenge stets mit demselben Faktor, und zwar 10 multiplicirt. Es stellt sich demnach für einen solchen Thon $F = 100 - (2 \times 10) = 80$ oder auf 100 bezogen = 80 Proc. Bei einem Thone, welcher also drei Zusatztheile erhielt, ist $F = 100 - (3 \times 10) = 70$, d. h. der Thon ist ein 70proc. u. s. w. Allgemein: die Gewichtsmenge des Normalzusatzes resp. dessen Zahl mit 10 multiplicirt und das Produkt von 100 abgezogen, giebt den Grad der Feuerbeständigkeit in der bezeichneten Weise auf 100 bezogen oder in Procenten an.

Als Vorzüge sind hervorzuheben:

Dieselben geben einen nicht allein unmittelbaren, sondern auch praktischen Anhalt, wobei statt eines Thones immer gleichzeitig mehrere in systematischer Ordnung unter, wie gesagt, stets gegenseitiger pyrometrischer und analytischer Kontrole[1]) maassgebend sind. Es ergeben sich so stets eine Menge von Anhaltspunkten, die unter sich stimmend das Urtheil vervollständigen. Jeder in den verschiedensten Beziehungen untersuchte und in seinen Eigenschaften individualisirte Normalthon vermag ein vielseitig beleuchtetes und daher umfassendes Bild zu geben, welches um so vollständiger und in übersichtlicher Weise zulässt, Schlüsse zu ziehen. Fast alle Normalthone bilden die Repräsentanten je einer bestimmten Thongruppe. Sie ermöglichen daher, nicht blos zu ermitteln, welche Stellung die zu prüfenden Thone dazu einnehmen, ob letztere sich denselben mehr oder weniger nähern, oder im günstigen, nicht allzu selten vorkommenden Falle sich damit identificiren, sondern welcher Gruppe sie überhaupt angehören, oder welche Abweichungen stattfinden, die geeignet sind, neuen und im gegebenen Falle wissenschaftlich zu verfolgenden Aufschluss zu bringen. Hierdurch wird dem geprüften Thone sofort ein ganz bestimmter Platz angewiesen, welcher sich, wie weiter unten folgt, stetig schärfer und überzeugender bis zur vollen Gewissheit präcisiren lässt. Die fast als Regel bei der Prüfung der feuerfesten Thone gestellte Frage, welchem unter bekannten Thonen dieselben gleichkommen oder selbst als Ersatz dienen können, erledigt sich mit der Anwendung der Normalthone unmittelbar von selbst. Bei dieser Prüfungsmethode unterstützt also, wie wir wiederholen und die Versuche zeigen, einerseits die immer mehr erschöpfende Untersuchung der Normalthone deren Kenntniss und erleichtert die der damit zu vergleichenden Thone, als andererseits jede neue pyrometrische Feststellung die Kenntniss der feuerfesten Thone überhaupt fördert. Die Methode beruht daher, wie oben schon berührt wurde, auf der eindringendsten sachlichen Gegenseitigkeit, womit die Anhaltspunkte vermehrt und doch zugleich die Ausführung vereinfacht wird.

Ferner bieten die natürlichen Thone gegenüber künstlichen Gemengen mehrfache besondere Vorzüge. Die Schmelzerscheinungen der künstlichen Mischungen lassen sich, was nicht übersehen werden darf, nicht unmittelbar vergleichen, und doch muss bei pyrometrischen Vergleichsbestimmungen als nothwendige Bedingung gelten, einen

[1]) Chemisches und pyrometrisches Resultat müssen stimmen, abgesehen von kleinen Schwankungen oder Thonen wie die sandreichen, welche zu den eigentlichen Thonen nicht mehr zu rechnen sind.

gleichen oder mindestens ähnlichen Anhalt in den Glüherscheinungen dem gegenübergestellten Versuchsobjekte vor Augen zu führen; je unähnlicher sich aber eine schmelzende Masse einem schmelzenden Thone gegenüber verhält, um so mehr wird ein sicherer Schluss oder, worauf es ankommt, das scharfe Einordnen erschwert. Bei künstlichen Mischungen, welche aus einem mechanischen Gemenge pulverisirter und in ihrer Beschaffenheit wechselnder Bestandtheile bestehen, fehlt diese Aehnlichkeit der Glüherscheinungen.

Nachtheile.

Man hat gegen die Aufstellung der Normalthone eingewandt, dass sie beschränkt zu haben und nicht allgemein zugänglich seien. Diesem Vorwurf widersprechen die thatsächlichen Verhältnisse, wonach die gewählten Thone meist in sehr ausgedehnter Ablagerung vorkommen und je einen bedeutenden Handelsartikel bilden.

Bei der Beschaffung der Normalthone ist zur sicheren Kontrole je des gleichen Materials an einem völligen Zutreffen der eingehendst ermittelten pyrometrischen wie analytischen Merkmale streng festzuhalten. Liefern auch, was vom streng wissenschaftlichen Standpunkt aus noch zu bemerken ist, die Normalthone keine absoluten Resultate, so geben sie doch als pyrometrisches Vergleichsmittel in der Regel einen recht zufriedenstellenden und nicht selten einen völlig zutreffenden Anhalt.

Gang bei der pyrometrischen Untersuchung der Thone.

1. Kurz gefasst ist bei den pyrometrischen Ermittelungen folgender Gang[1]) zu befolgen, der zu einem sicheren Ziele führt und beispielsweise hier angeführt werden soll. Vorerst werden auf Grund von Vorglühungen die Daten gesammelt, welche für die weitere Bestimmungsweise als Wegweiser zu dienen haben und zu erkennen geben, wie die Versuche am zweckmässigsten eingerichtet werden müssen, welche Temperatur oder Prüfungshitze zur Erzielung bestimmter Formänderung in Betracht kommt, und auch welche Form oder Behandlung der Glühproben anzuwenden ist und schliesslich, welches Vergleichsmaterial oder welcher der bekannten Normalthone heranzuziehen ist. Es handelt sich dann darum, unter verschiedenen Abänderungen der Glühungen hinsichtlich der Ausführung wie Umstände in erwähnter Weise eine wiederholte thunlichst nahe Uebereinstimmung der Daten zu erlangen, welche, wenn sie wenigstens durchschnittlich zutreffen, endlich die Kontrole der Zuverlässigkeit für das Gesammtergebniss abzugeben haben.

Kommen dann hierzu ergänzend verlässliche und zusammenstim-

[1]) Man vergl. die oben citirten Giroder Thone.

mende analytische Bestimmungen, so gewinnt damit das pyrometrische Urtheil um so mehr an Vollständigkeit wie Gewissheit.

2. Als Princip gilt für die Feuerfestigkeitsprüfung meist eine stetige Steigerung der Temperatur und ein immer engeres und mehr und mehr bis zum Zutreffen verschärftes Vergleichen in gesteigerter oder auch im besonderen Falle in abnehmender Temperatur mit dem oder den jedesmal in Frage kommenden Normalthonen oder den etwaigen Vergleichsthonen überhaupt oder auch anderen Anhaltspunkten, woran sich, auf Grund der verschiedenen Versuche, die zu beachtende Aufgabe knüpft, die regelrechten und wiederkehrenden Schmelzmerkmale von den unbestimmten zu unterscheiden, um sich auf erstere um so zuverlässiger zu stützen.

3. Führen wir noch die Kennzeichen oder Schmelzmerkmale an, welche bei der pyrometrischen Untersuchung zu beobachten sind, sowie überhaupt die Ausgangspunkte für die pyrometrischen Schlussfolgerungen bilden. Nach geschehener Glühung der zu prüfenden Thonprobe fragt es sich, abgesehen von einer Aenderung der Farbe, des Volumens oder der Festigkeit, ob sich dieselbe unversehrt erhalten hat oder wenig angegriffen erscheint, oder ob sich in Folge der angewendeten Temperatur, welche je nach der erreichten Höhe ein Maass für die Schmelzbarkeit abgiebt und besonders mit Bezug auf die mitgeglühten Normalthone eine Veränderung und namentlich Formänderung zeigt.

4. Was die Kennzeichen des beginnenden Schmelzens der Thone angeht, so stellt sich als erstes Zeichen die Bildung eines Hautüberzugs ein, welcher schwach, nur ölig, stärker, abfliessend, email- und selbst glasartig sein kann. Ein Schmelzzeichen für die innere Masse giebt der Bruch der geglühten Probe ab, welcher einzel-, klein- oder grosslöcherig bis bimsteinartig oder blasig und höhlig, je nach der angewandten Prüfungstemperatur, sowie der Verschiedenheit des untersuchten Thones erscheint. Hinsichtlich der Erhaltung der Form ist dieselbe entweder unverändert oder mehr oder weniger anders gestaltet. So geht z. B. eine Cylinderprobe mit der Steigerung der Temperatur, abgesehen von einzelnen Uebergangsstufen, in Kegel-, Kugel-, Halbkugel- und dann Tropfenform über, und endlich breitet sich der Tropfen wulstförmig oder völlig aus bis zu einem gänzlichen Zerfliessen und Einsaugen. Schmilzt der Thon zu einem Email oder Glas, so giebt die Glasbildung ein Zeichen für die leichtere Schmelzbarkeit überhaupt ab.

5. Zum Schlusse möge noch bemerkt werden, dass das in Befolgung des beschriebenen Ganges erzielte Gesammtergebniss ein unmittelbares ist. Das mehrfach wiederholte Zusammenstimmen deutlicher und verschieden abgeänderter pyrometrischer Daten ist dabei maassgebend, wodurch dann den gemachten pyrometrischen

Schlussfolgerungen statt eines subjektiven und ab- oder zugebenden Wähnens eine objektive und thatsächliche Gewissheit verschafft wird.

6. Hinsichtlich der besonderen pyrometrischen Prüfungsweise verschiedener Materialien, und zwar ausser den Thonen die der feuerfesten Fabrikate, des Quarzes und der Sandsteine, des Graphits und der Graphittiegelmasse, sei verwiesen auf das wiederholt citirte Buch S. 140 und 141.

Segerkegel[1]).

In neuerer Zeit werden statt der Normalthone die bekannten und vielbesprochenen Pyroskopenkegel von Seger, und zwar die höchsten 11 Nummern derselben (No. 26—36)[2]) auch benutzt zu den Feuerfestigkeitsprüfungen.

So sehr diese zur Bestimmung der Gartemperatur in den Oefen der keramischen Industrie in sehr bedeutender Verbreitung eingeführten Kegel gewisse nicht zu verkennende Annehmlichkeiten bieten, wie die der bequemen Bestimmungsweise, ferner die der Zugänglichkeit und des käuflichen Bezugs von der königlichen Porzellanmanufaktur in Charlottenburg, welches hochstehende und mustergültige Staatsinstitut die möglichst grosse Gewähr giebt für eine ebenso sachkundige als sorgsame Herstellungsweise, so sind dennoch bei einer Benutzung zu Feuerfestigkeitsprüfungen bedeutende Bedenken und entschiedene thatsächliche Mängel[3]) nicht wegzuleugnen.

Zu den in den „feuerfesten Thonen“ eingehender besprochenen Bedenken, welche bis jetzt eine auf Gegenversuche begründete Widerlegung nicht irgendwie gefunden haben, gehören, abgesehen von in der Literatur angegebenen Unregelmässigkeiten des Niedergehens der Kegel, solche von sachlicher Art wie andere sich beim Gebrauch ergebende. Zu ersteren ist zu rechnen, dass die Kegel für sich keineswegs ein zuverlässiges Pyrometer abzugeben im Stande sind, und doch bildet, wie wiederholt betont wurde, bei den Bestimmungen die sichere Angabe der Prüfungstemperatur eine nothwendige Bedingung oder ein unumgängliches Grunderforderniss. Gilt bei den Kegeln das Erweichen als Merkmal, so ist dagegen anzuführen, dass das Erweichen kein Schmelzen in sich schliesst und durchaus nicht eine Vorstufe dazu ohne ein Begehen grosser Fehler bilden kann.

Die sich bei der Ausführung ergebenden Bedenken bestehen darin, dass die Stellung der Kegel gegenüber einem zu prüfenden Thone mit der angewendeten Temperatur wechselt, oder je nach dem Hitzgrade wird

[1]) Vgl. Allg. Theil dieses Bandes, S. 168.

[2]) Thonindustr.-Ztg. 1893, No. 48.

[3]) Die feuerfesten Thone n. Aufl., S. 210—218.

dem Prüfungsobjekt ein anderer Platz angewiesen. Es stellt sich nämlich mit der höheren Temperatur ein höherer Kegel als normgebend ein.

Die vom Verf. mit Sorgfalt wiederholt ausgeführten Versuche[1]) ergaben, dass die bezeichnete von der Prüfungstemperatur abhängige Verschiebbarkeit der Nummern des als Norm anzunehmenden Kegels für Thone gegen drei Kegel und bei einem stark sandhaltigen Thone (feuerfester Klebsand) sogar bis zu vier Kegeln beträgt.

Gehen wir über zu den Mängeln. Anzuführen ist hier die erwähnte sehr grosse Unähnlichkeit zwischen schmelzenden Thonen und künstlichen Gemengen, wozu auch kommt, dass bei den vorher gebrannten Kegeln, deren verschiedene Bestandtheile nur mechanisch zusammengemengt und erst bei den Bestimmungen zu einem Silikat schmelzen, die Schmelzerscheinungen gegenüber einem frischen Thon erheblich anders verlaufen, welche Umstände zu Ungenauigkeiten, d. h. Schwankungen in der pyrometrischen Beurtheilung führen[2]).

In der Praxis benutzte Methoden.

Aus der grossen Praxis ist hier noch zu erwähnen eine degressive, d. h. die Schwerschmelzbarkeit herabdrückende Prüfungsweise, welche statt der Bestimmung der absoluten Feuerbeständigkeit auf Hüttenwerken in Oberschlesien für Hochofensteine angewendet wird. Man vermischt die vorher aufs feinste zerriebene Steinmasse mit 10 Proc. Hochofenschlacke[3]) und setzt daraus gebildete kleine Ziegel während $4^1/_2$ Stunden auf der Feuerbrücke der Glühhitze eines Schweissofens aus. Gute brauchbare Steine sollen diese Probe bestehen, ohne sich zu deformiren oder zusammenzuschmelzen. Das Verfahren beruht auf Annahmen, über deren durch Versuche unterstützte Begründung nichts vorliegt und die daher eines sicheren Anhalts entbehren, wenn sie auch in dem einen oder anderen Falle möglicher Weise zutreffen mögen; jedenfalls ist dabei zu beachten, dass verschiedene Thonmassen je nach ihrer Zusammensetzung auch andere Verbindungen eingehen und sich daher an sich gegenüber der Hochofenschlacke verschiedenartig verhalten.

Dasselbe nicht einwandfreie Princip verfolgt die sogen. indirekte quantitative Analyse der Feuerfestigkeit, ein Verfahren, welches nach Kosmann in Amerika in Gebrauch ist. Man bestimmt die Schwerschmelzbarkeit in der Weise, dass dem Thone ein gewisser Gehalt von Schmelzmitteln zugesetzt und nun ermittelt wird, bei welchem Temperaturgrade, soweit dies festzustellen ist, derselbe schmilzt (Leipz. Töpf.-Ztg. 1894, No. 20).

[1]) M. s. die feuerfesten Thone, n. Aufl., S. 218.

[2]) Unter andern vergl. man d. Verf. citirte „Pyrom. Untersuchung des Thones von Girod", Sprechsaal 1898, No 7—10 und besonders S. 5.

[3]) Die feuerfesten Thone, S. 141

Die Untersuchung der Thonwaaren.

Von

K. Dümmler in Charlottenburg.

Die Untersuchung derselben erstreckt sich sowohl auf deren physikalische Beschaffenheit, als auch auf die chemischen Eigenschaften. Alle einschlägigen Untersuchungen, besonders aber die physikalischen, sind vergleichender Art, weshalb sie stets unter denselben Bedingungen ausgeführt werden müssen, wenn sie brauchbare Resultate ergeben sollen. Da aber derartige Prüfungen je nach der persönlichen Auffassung verschiedenartig ausgeführt worden sind, so haben sich die Interessenten zur Feststellung einheitlicher Prüfungsmethoden geeinigt, die in den Beschlüssen[1]) der Konferenzen zu München, Dresden etc. über einheitliche Untersuchungsmethoden bei der Prüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien auf ihre mechanischen Eigenschaften niedergelegt sind.

Die physikalische Untersuchung umfasst die Prüfung auf Dichtigkeit, Struktur, Härte, Festigkeit, Feuer- und Wetterbeständigkeit. Die chemischen Prüfungen erstrecken sich auf die allgemeine, chemische Analyse, die Feststellung etwaiger schädlicher Einlagerungen, Ermittelung der etwa vorhandenen löslichen Salze, Verhalten gegen Säuren.

A. Physikalische Untersuchungsmethoden.

An jedem zu prüfenden Körper sind zunächst die Dimensionen desselben festzustellen. Den Gewichtsbestimmungen muss ein Trocknen der Proben vorausgehen, was auf einer erwärmten Eisenplatte geschieht.

[1]) Verlag von Theodor Ackermann, München.

1. Bestimmung der Dichte.

a) Volumgewicht.

Das Volumgewicht giebt an, wieviel ein Gramm der Masse einschliesslich der Porenräume wiegt. Bei geradflächigen Körpern, wie es die Ziegelsteine sind, kann das Volumgewicht aus den Dimensionen und dem absoluten Gewicht ermittelt werden.'

Nach den Beschlüssen der Konferenzen[1]) ist das Volumgewicht an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittelung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege zu ermitteln. In solchen Fällen, wo durch die Wassersättigung grössere Verluste, z. B. durch Auslaugung von Salzen eintreten können, soll das Volumgewicht im Volumometer bestimmt werden, wobei die Probestücke mit Paraffin zu umhüllen sind.

Zur Bestimmung des Volumgewichts kann das Volumometer von Dr. Wilhelm Michaëlis[2]) benutzt werden. Dieser Apparat besteht aus einer konisch ausgedrehten Metalldose mit aufgeschliffenem, ebenfalls ausgedrehtem Metalldeckel, der eine graduirte Röhre trägt. Durch eine Klemmvorrichtung wird der Apparat luftdicht zusammengehalten. Die Dose fasst bis zur beginnenden Theilung der Röhre 400 ccm, die Röhre selbst ist von da ab in 100 ccm eingetheilt. Dem Volumometer werden 4 Vollpipetten beigegeben, und zwar zu 200, 100, 50 und 20 ccm Inhalt. Der Apparat gestattet die Verwendung grösserer Stücke bis zu 500 g.

Die getrockneten Stücke werden gewogen und hierauf 24 Stunden in Wasser gelegt. Sind Verluste zu befürchten, so werden die getrockneten und gewogenen Stücke mit Paraffin überzogen und durch nochmaliges Wägen die anhaftende Paraffinmenge festgestellt. Die wassersatten Stücke sind von dem aussen anhaftenden Wasser durch leichtes Abtrocknen zu befreien. Die Stücke werden hierauf in die Metalldose gebracht, der Deckel auf letztere nach voraufgegangenem Einfetten der Ränder aufgedreht und hierauf die Klemmvorrichtung vollständig angezogen. Sodann lässt man unter Benutzung der Vollpipetten so viel Wasser zufliessen, bis dessen Stand an der graduirten Röhre ablesbar ist. Aus der verwendeten Wassermenge ergiebt sich direkt das Volumen, welches die angewendete Menge der Probe einnimmt.

---

[1]) Protokoll vom 20. September 1890, vergl. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1893 No. 34.

[2]) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1879 No. 13.

b) Specifisches Gewicht.

Dasselbe giebt das Gewicht von 1 ccm der Masse ausschliesslich der Porenräume an.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen[1]) soll das speeifische Gewicht an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb mit 900 Maschen pro qcm hindurchgegangen und wovon der feinste Staub durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm entfernt ist. Die Bestimmung soll mittels Volumometers erfolgen. Die Ausführung des Versuchs erfolgt so, dass 250 g des Pulvers abgewogen und in die Dose gegeben werden. Hierauf fügt man 100 ccm destillirtes Wasser hinzu, wodurch das Pulver bedeckt wird. Nachdem der Apparat vollständig geschlossen ist, wird derselbe zwecks Entfernung der am Pulver etwa anhaftenden Luftblasen auf einer weichen Unterlage wiederholt vorsichtig aufgestossen und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen. Sodann werden weitere 200 ccm Wasser hinzugegeben und der Stand desselben in der kalibrirten Röhre abgelesen. Angenommen, das Wasser befinde sich in der Röhre auf 415 ccm, so nehmen die 250 g Ziegelpulver 115 ccm Raum ein. Es wäre demnach das specifische Gewicht

$$\frac{250}{115} = 2{,}17\,.$$

c) Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit.

α) Specifische Porosität.

Man unterscheidet die Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen und dem Gewichte nach. In anderer Hinsicht unterscheidet man die specifische Porosität von der absoluten. Bei der Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen nach muss das Volumgewicht des Fabrikates berücksichtigt werden. Zur Feststellung der Porosität wird das ausgetrocknete Fabrikat auf einer gut ziehenden Wage gewogen und daraufhin in Wasser von gewöhnlicher Temperatur derart gelegt, dass anfangs nur die Hälfte des Körpers 24 Stunden eintaucht, worauf die Probe vollständig mit Wasser bedeckt wird. Nach weiterer 24-stündiger Lagerung wird die Probe herausgenommen, mittels Handtuchs die auf der Oberfläche noch haftenden Wassertropfen entfernt und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die aufgenommene Wassermenge an, die, auf 100 Gewichtstheile des angewandten Probekörpers bezogen, die Wasseraufnahmefähigkeit dem Gewichte nach darstellt. Da 1 g Wasser bei seiner grössten Dichte 1 ccm an Raum einnimmt, so lässt sich aus der gewogenen Wassermenge unter Zuhilfenahme des Volum-

[1]) Protokoll vom 20. September 1890, vergl. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1893 No. 34.

gewichts des bezgl. Fabrikats die Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen nach berechnen.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen bei der Prüfung von Baumaterialien 10 Probestücke, die vorher ausgetrocknet sind, für die Bestimmung der Porosität verwendet werden, und ist dieselbe sowohl dem Volumen als auch dem Gewichte nach auszuführen.

β) Absolute Porosität.

Für die Werthschätzung gesinterter Fabrikate ist vielfach die Angabe der absoluten Porosität erwünscht. Glasirte Waaren sind hierfür von der Glasurschicht zu befreien; darauf werden die gewogenen Stücke in Wasser gelegt, das 24 Stunden lang auf Siedetemperatur gehalten wird. Nach dem Erkalten erfolgt die Bestimmung der Gewichtszunahme, woraus sich die absolute Porosität ergiebt.

d) Wasserdurchlässigkeit.

Die Wasserdurchlässigkeit des Scherbens, sowie das Wasseraufsaugevermögen der Oberfläche kommt namentlich bei der Prüfung von Dachziegeln zur Anwendung. Nach den Beschlüssen der Konferenz von Berlin[1]) sind hierzu Scherbenstücke in einer Grösse auszuwählen, dass dieselben 20 bis 25 ccm Wasser aufzunehmen vermögen. Diese Scherbenstücke werden nach dem Austrocknen an den Rändern mit einem Wachsüberzug versehen und hierauf auf denselben cylindrische Röhren von 10 qcm lichtem Querschnitt mittels Wachs aufgedichtet. Es ist zu beobachten:

1. die Zeit, während welcher 10 ccm Wasser einziehen, die mittels Pipette in die Röhre eingeführt werden;

2. die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Einführung von 10 bis 15 ccm Wasser sich an der unteren Fläche thauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt;

3. die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildung bei weiterer Einführung von 10 ccm Wasser in die Röhre an der unteren Fläche zeigt, bezw. ist das Wasserquantum anzugeben, das in ein untergestelltes Becherglas tropft.

2. Struktur und Härte.

a) Struktur des Scherbens.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung vorhandener Strukturfehler der Probe durch Beobachtung, sowie auf Feststellen der Beschaffenheit des Bruches, woraus sich die Homogenität des Fabrikates,

[1]) Protokoll vom 20. September 1890.

sowie die Art des Bruches ergiebt. Man unterscheidet bei Thonwaaren den muscheligen, unebenen und ebenen Bruch der Form nach, den porzellanartigen, steinzeugartigen und erdigen Bruch dem Aussehen nach. Bei der Struktur kommt die Homogenität in Betracht. Die Strukturfehler sind auf das Verformen, Trocknen oder Brennen zurückzuführen. Man unterscheidet die blätterteigartige von der walzenförmigen und der ∼förmigen Struktur, die bisweilen an Ziegelsteinen auftritt, die auf Strangpressen hergestellt werden. Die Oberfläche der Fabrikate lässt sich als glatt, oder rauh, als voll oder hohl erkennen. Starke, regelrechte Aufrauhung der Oberfläche und namentlich der Kanten ist unter dem Namen der Drachenzähne bekannt. Risse, die sich auf das Trocknen oder Brennen zurückführen lassen, werden als Trockenrisse, Brand- oder Kühlrisse bezeichnet.

b) Glasurrisse.

Bei glasirten Waaren kommen Haarrisse der Glasur, sowie andere äussere Glasurfehler in Betracht, die durch Beobachtung festzustellen sind. Um feinere Haarrisse deutlich sichtbar zu machen, empfiehlt es sich, die Oberfläche mit einer färbenden Substanz einzureiben, die beim Abwischen in den Haarrissen zurückbleibt und so diese Fehler leichter erkennen lässt. Für hellfarbige Glasuren ist hierfür eine dunkle Substanz, wie Graphit, für dunkelfarbige Glasur eine weisse Masse, wie Talkpulver zu wählen. Für die unter a) und b) angegebenen Prüfungen ist event. die Lupe zu Hilfe zu nehmen.

c) Härte.

Die Härte der Thonwaaren kommt vorzugsweise für Baumaterialien in Betracht und wird nach der Mohs'schen Skala festgestellt. Diese bedeutet: 1 = Talk, 2 = Gips, 3 = Kalkspath, 4 = Flussspath, 5 = Apatit, 6 = Orthoklas, 7 = Quarz, 8 = Topas, 9 = Korund, 10 = Diamant. Bei der Prüfung auf Härte versucht man mit vorstehenden Mineralien das Fabrikat zu ritzen, wobei stets mit den härteren, etwa Topas, begonnen wird, bis man dasjenige erreicht, welches nicht mehr zu ritzen vermag. Wird letzteres von dem Fabrikat geritzt, so ist dieses härter als das zum Prüfen benutzte Mineral. Man versucht in diesem Falle, ob sich das nächst höhere Glied der Skala von dem Fabrikat ebenfalls ritzen lässt. Das Resultat wird in den Zahlen der Skala ausgedrückt, etwa Härte = 7. Ist Härte 7 überschritten, jedoch 8 noch nicht erreicht, so wird angegeben: Härte = 7,5 oder 7 bis 8.

3. Abnutzungsfähigkeit.

Die Prüfung auf Abnutzung kommt vorzugsweise für solche Fabrikate in Betracht, die zu Pflasterungszwecken Verwendung finden, wie Pflasterklinker, Flurplatten, Mettlacher Platten und dergl. Die Abnutzung ist eine verschiedene, je nachdem das Fabrikat mehr der schleifenden Wirkung oder mehr dem Stoss (Wirkung der Pferdehufe und Lastwagen), ausgesetzt ist. Der ersten Art der Abnutzung wird durch die Härte, der zweiten durch die Zähigkeit des Fabrikates entgegengewirkt.

a) Die Prüfung auf Abschleifen.

Diese wird durch Schleifen mit einer Schmirgelscheibe vorgenommen[1]). Man bedient sich dazu einer Schleifmaschine, deren Umdrehungen genau zählbar sind und bei welcher der zu probende Körper nöthigenfalls entsprechend belastet werden kann. Zum Abschleifen selbst wird Naxosschmirgel No. 3 und zwar 20 g für 22 Scheibenumdrehungen verwendet. Werden die gewogenen Probestücke von 50 qcm Schleiffläche bei derselben Belastung und einer Umlaufsgeschwindigkeit der Scheibe von 22 Umgängen pro Minute und einem Schleifradius von 22 cm 450 Umdrehungen hindurch der genannten Wirkung ausgesetzt, so kann man aus dem erlittenen Verlust bei genauer Einhaltung der Daten gute Vergleichsresultate erzielen. Die Abnutzung wird in g ermittelt, aber auch in ccm angegeben.

b) Prüfung auf Zähigkeit.

Diese Prüfungsmethode wird in Deutschland wenig geübt, während sie in den Vereinigten Staaten von Amerika überall zur Anwendung kommt. Die Ausführung der Versuche wird von den verschiedenen Behörden verschieden verlangt, weshalb diese Methode hier nur im Princip angegeben werden soll. Zur Ausführung wird eine Kugelmühle oder auch ein kräftiges Fass von bestimmten Dimensionen verwendet, das durch den Antrieb einer Maschine eine bestimmte Zahl von Umdrehungen, etwa 12 bis 20 pro Minute macht. Eine gewisse Anzahl von Pflasterklinkern wird mit einer Anzahl von Eisenstücken von vorgeschriebener Gestalt und angegebenem Gewicht in das Fass gelegt, worauf dasselbe die vorgeschriebene Zahl von Touren zu machen hat, wobei sich die Fabrikate mehr oder weniger abnutzen. Werden die Steine vor und nach dem Versuche gewogen, so lässt sich daraus der Verlust, d. i. die Abnutzung, leicht berechnen; dieselbe wird in Gewichtsprocenten ausgedrückt.

[1]) Prof. Dr. Böhme, Untersuchungen über künstliche Steine in Mittheilungen aus der Königl. Versuchsanstalt 1891, Seite 153.

4. Prüfung auf Festigkeit.

Diese Prüfung kommt fast ausschliesslich für Baumaterialien in Betracht. Die Druckfestigkeit, auch rückwirkende Festigkeit genannt, erstreckt sich auf Bausteine aller Art, die Bruchfestigkeit auf vorkragende Konsolen, Dachziegel und andere dünne Platten etc. Röhren werden auf äusseren und inneren Druck geprüft. Diese Prüfungen werden am besten mit hydraulichem Druck ausgeführt, und dienen hierzu die hydraulischen Pressen.

Die hydrauliche Presse von Brinck & Hübner in Mannheim wird in verschiedenen Grössen bis zu einem Maximaldruck von 150000 kg gebaut. Die Pressplatten ruhen in halbkugelförmigen Lagern, wodurch eine senkrechte Druckrichtung erzielt wird. Das Ablesen des Druckes erfolgt mittels Zeiger durch ein Manometer, dessen eine Seite den Druck in Atmosphären, die andere in kg angiebt. Bei Zerstörung der Probe bleibt der Zeiger stehen und das Manometer gestattet das Ablesen des erreichten Druckes, der pro qcm berechnet und angegeben wird. Ausser diesem Apparat ist zur Feststellung der Druckfestigkeit noch der Apparat von S. Amsler-Laffon & Sohn in Schaffhausen in Anwendung.

a) Prüfung auf Druckfestigkeit.

Diese wird mit würfelförmigen Stücken vorgenommen, die bei Ziegelsteinen dadurch erzielt werden, dass man einen Stein hälftet, die beiden Hälften aufeinander legt und an den Berührungs- sowie an den Druckflächen dünne Mörtelbänder aus reinem Portlandcement anbringt, welche einerseits die Hälften mit einander verbinden, andererseits parallele Druckflächen ergeben. Die Prüfung wird vielfach nicht nur an trockenen Steinen, sondern auch an wassersatten Probekörpern vorgenommen. Es sollen mindestens je 6 Probestücke geprüft werden.

b) Die Prüfung von Röhren auf äusseren Druck wird sehr verschieden ausgeführt und die Art der Ausführung vielfach von der abnehmenden Behörde vorgeschrieben.

Die Königl. Mechanische Technische Versuchsanstalt in Charlottenburg benutzt hierzu eine hydraulische Presse. Die Röhren werden oben und unten mit einem 10 cm breiten Stück Kiefernholz belegt, gegen welches sich die Druckplatten pressen. Zwecks Messung der Zusammendrückbarkeit der Röhren werden die Rohrdurchmesser in senkrechter und wagerechter Richtung bei verschiedener Belastung gemessen.

c) Die Prüfung der Röhren auf inneren Druck ist ebenfalls auf sehr verschiedene Arten ausgeführt worden. Nach dem Verfahren von Rudeloff[1]) werden in die Rohrenden Lederstulpen, welche zwecks Er-

[1]) Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten 1892, S. 101.

zielung einer guten Dichte mit Gelatine ausgegossen sind, und hinter diese eiserne oder hölzerne Cylinder eingeführt, von welchen der eine zur Aufnahme des Druckleitungsrohrs durchbohrt ist. Um den Lederstulpen einen festen Halt zu geben, wird das Rohr zwischen zwei Querhölzer gebracht, die gegen die vorgelegten Cylinder mittels Zugstangen gedrückt werden, ohne jedoch die Rohrenden selbst zu berühren.

d) Zur Prüfung von Dachziegeln auf Bruchfestigkeit wird nach den Beschlüssen der Konferenzen die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portlandcement von ca. 1 cm Breite in einer lichten Entfernung von 20 cm versehen, während in der Mitte der oberen Seite eine ebensolche Leiste aus Portlandcement der Breite nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf die unteren Leisten gelegt und die Belastung erfolgt auf die obere Leiste.

5. Prüfung der Wetterbeständigkeit.

Diese Prüfung beabsichtigt, die Einflüsse festzustellen, welche die Witterung auf die Baumaterialien auszuüben vermag.

a) Prüfung auf schädliche Einlagerungen.

Es kommt hierbei hauptsächlich der kohlensaure Kalk in Stücken, sowie Schwefelkies und Gyps in Betracht. Diese verursachen im gebrannten Zustande leicht Aussprengungen der Fabrikate, wenn letztere der feuchten Atmosphäre ausgesetzt sind. Zur Prüfung bedient man sich einer geräumigen Glasglocke, unter welche die Proben gebracht werden, wobei die Glocke in ein untergestelltes, mit Wasser gefülltes Gefäss taucht, ohne dass die Objekte von dem Wasser berührt werden. Wenn nach Verlauf von 8 Tagen Absprengungen noch nicht beobachtet werden, so kann man sicher sein, dass derartige schädliche Beimengungen nicht vorhanden sind. Gut ist jedoch, wenn bei solchen Prüfungen auch eine Probe des Rohmaterials mit in Betracht gezogen werden kann. Das Rohmaterial wird in Wasser zertheilt, die feinen Antheile durch ein 900-Maschensieb gegossen, der Rückstand auf diesem Siebe nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und gewogen, worauf derselbe auf Vorhandensein genannter, schädlicher Beimengungen geprüft wird.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen derartige schädliche Bestandtheile ausser durch das Rohmaterial am fertigen Fabrikat in der Weise ermittelt werden, dass Stücke mit gespanntem Wasserdampf von $^1/_4$ Atmosphäre Ueberdruck 3 Stunden lang behandelt werden. Zu diesem Zwecke werden die Stücke der Proben derart in einem theilweise mit Wasser gefüllten Papin'schen Topf aufgestellt, dass dieselben nicht

vom Wasser berührt, sondern nur vom Dampf getroffen werden. Bei allen diesen Prüfungen ist event. die Lupe zu Hülfe zu nehmen.

b) Prüfung auf Frostbeständigkeit.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen von den mit Wasser gesättigten Proben 5 auf Druckfestigkeit geprüft werden (s. unter A 1 b), während die übrigen 5 in einen Eisschrank zu stellen sind, der eine Temperatur von mindestens —15° C. hervorzubringen gestattet. Hier verbleiben dieselben 4 Stunden, worauf sie herausgenommen und mittels Wasser von 20° C. aufgethaut werden. Die dadurch losgelösten Theilchen verbleiben bis zum Ende des ganzen jeweiligen Versuches in den Gefässen, worin das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen und das darauf erfolgende Aufthauen ist 25mal zu wiederholen, wonach die abgebröckelten Theile getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen werden. Bei dieser Probe ist mittels der Lupe festzustellen, ob Risse oder Absplitterungen auftreten.

Nach voraufgegangenen Frostversuchen ist eine Druckprobe der getrockneten Ziegel vorzunehmen und das Resultat mit den übrigen Druckproben derselben Ziegel zu vergleichen.

Für die Wetterbeständigkeit ist aber auch die Menge und Art der in einem Baumaterial vorhandenen wasserlöslichen Salze maassgebend, deren Ermittelung unter den chemischen Prüfungsmethoden aufgeführt ist.

6. Prüfung auf Feuerbeständigkeit.

Die Feuerbeständigkeit erstreckt sich auf die Feuersicherheit, sowie auf Feuerfestigkeit. Feuersicherheit ist diejenige Eigenschaft der Körper, die dieselben einer plötzlichen Erwärmung entgegensetzen, ohne ihre Festigkeit einzubüssen. Da die gebrannten Thonfabrikate sich aber in hohem Grade als feuersicher erwiesen haben, so kommen Prüfungsmethoden für dieselben nicht in Betracht.

Weit wichtiger für die Thonfabrikate ist die Feuerfestigkeit, das ist der Widerstand, den ein Körper hohen Temperaturen entgegenzusetzen vermag, wobei die in den betreffenden Feuerungsanlagen ausgeführten Processe zu berücksichtigen sind. Es ist daher bei Beurtheilung die Art des Fabrikates, sowie seine Porosität in Betracht zu ziehen.

Die Prüfung fertiger Fabrikate auf Feuerfestigkeit geschieht nach den Methoden der Prüfung der Thone (S. 519 ff.). Dieselbe erfolgt entweder nach Dr. Bischoff oder nach Dr. Seger, welche letztere Methode in dem Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung[1]) eine wesent-

[1]) K. Dümmler, Handbuch der Ziegelfabrikation 1897, Heft 2.

liche Vereinfachung gefunden hat und daher hier wiedergegeben werden soll. Die Vereinfachung besteht in der Art des Anzündens des zum Glühen der Proben benutzten Brennstoffes. ca. 30 g Holzkohle werden in einem Sieblöffel über einer kräftigen Bunsenflamme oder in einem anderen Feuer zur Gluth gebracht, hierauf in den Deville'schen Ofen eingeführt und bei langsamem Treten des Blasebalges der abgewogene Brennstoff — Koks oder Graphit — zugegeben. Hierdurch wird die lästige Anwendung von Papier vermieden, dessen Asche stets Ofenfutter und Tiegel angreifen. Der Betrieb des Blasebalges ist der Art, dass nur 40 Tritte in der Minute gemacht werden, wodurch die Arbeit offenbar erleichtert wird.

Zur Herstellung der kleinen Probekörper wird das Fabrikat gepulvert und das Pulver unter Zusatz von etwas Gummischleim zu Tetraëdern verformt. Es empfiehlt sich, jedoch ein abgeschlagenes Stückchen der Probe in den Tiegel mit einzusetzen, was besonders dann geschehen sollte, wenn grobkörniger Quarz als Magerungsmittel verwendet wurde, was immerhin noch vielfach geschieht. Um den Tetraëdern einen festeren Stand zu sichern, klebt man sie mit etwas Gummischleim auf das im Tiegel liegende Chamotteplättchen auf. Abwechselnd mit den Probekörpern setzt man die als Maassstab für die Prüfung dienenden Normalthone oder Segerkegel ein, die ebenfalls die Form von Tetraëdern haben.

B. Chemische Untersuchung.

1. Allgemeine Analyse.

a) Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate.

Für die Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate kommt die auf Seite 501 ff. angegebene chemische Analyse der Thone in Betracht. Die rationelle Analyse (S. 513 ff.) lässt sich an gebrannten Waaren nicht mehr ausführen. Es sind durch Aufschluss mit kohlensaurem Natronkali zu ermitteln: Kieselsäure, Titansäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk und Magnesia. Durch Aufschluss mit Flusssäure oder Fluorammonium werden die Alkalien bestimmt.

Bei Glasuren kommt ausserdem in Frage: Borsäure, Zinnoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, Baryt, sowie die färbenden Substanzen: Antimon, Kupfer, Kobalt, Nickel, Chrom, Uran, Phosphorsäure, neben den Edelmetallen Gold, Silber, Platin und Iridium.

Die Auswahl der Probe hat so zu erfolgen, dass dieselbe einem guten Durchschnitt entspricht. Bei glasirten Waaren ist darauf zu sehen, dass der Scherben von der Glasur- oder Engobeschicht unterschieden

wird. Es ist naturgemäss, Scherben und Glasur getrennt zu untersuchen. Grössere Schwierigkeiten macht die Gewinnung der Glasur, weil diese in verhältnissmässig geringer Menge an dem Fabrikat auftritt, ausserdem bei guter Waare sehr fest haftet. Die mit Hammer und Meissel vorsichtig abgeschlagenen Glasurstückchen werden gesammelt und hierauf die etwa noch anhaftenden Scherbentheile sorgfältig durch Abschleifen entfernt. Nachdem die Glasurstückchen im Achatmörser fein gerieben sind, ist die Probe für die Analyse fertig. Vielfach gelingt es nicht, eine genügende Glasurmenge auf mechanischem Wege zu beschaffen. Man muss sich in solchen Fällen in anderer Weise helfen; so können Bleiglasuren schon durch starke Salzsäure zersetzt werden, ohne dass der Scherben merklich angegriffen wird.

Ist das gewonnene Glasurpulver bleihaltig, so kann dasselbe in einer Porzellanschale durch kochende Salzsäure vollständig aufgeschlossen werden. Andere Glasuren setzen diesem Reagens einen grösseren Widerstand entgegen, so dass der Aufschluss mit kohlensaurem Natronkali, Flusssäure oder Fluorammonium erfolgen muss.

Sind die oben erwähnten Edelmetalle, Gold, Platin, Iridium, nicht als färbende Oxyde in der Glasur enthalten, sondern als Dekorationsmittel auf der Glasur aufgetragen, so lassen sich dieselben durch ihren Glanz leicht erkennen. Diese Edelmetalle gehen bei Behandlung mit Königswasser in Lösung und lassen sich so nachweisen. Bei Dekoration mit Silber ist zum Auflösen nur Salpetersäure anzuwenden.

Die Feststellung der einzelnen Bestandtheile erfolgt nach den Regeln der allgemeinen chemischen Analyse, worauf hier zu verweisen ist. Nach Bestimmung der procentischen Zusammensetzung wird die Molekularformel ermittelt. Letztere erhält man durch Division des Procentgehaltes durch das jeweilige Molekulargewicht. Die gewonnenen Zahlen werden nach Anzahl der im Molekül vorhandenen Sauerstoffatome in einzelne Gruppen geordnet, und zwar der Art, dass die Monoxyde. Sesquioxyde und die Dioxyde für sich zusammengestellt werden, etwa wie folgt:

$$\left.\begin{matrix} 2{,}5\ Si\,O_2 \\ 0{,}5\ Sn\,O_2 \end{matrix}\right\} \left\{ 0{,}25\ Al_2\,O_3 \right\} \left\{\begin{matrix} 0{,}70\ Pb\,O \\ 0{,}2\ Ca\,O \\ 0{,}1\ K_2O \end{matrix}\right.$$

Aus der Molekularformel lässt sich leicht ein Bild über die Herstellung der Glasurmassen gewinnen. Gehen wir von der Zusammensetzung der zur Herstellung der Massen und Glasuren am häufigsten benutzten Mineralien und Chemikalien aus, so lässt sich die Zusammenstellung der Glasur oder Masse aus den muthmaasslich verwendeten Stoffen rekonstruiren. Z. B. 0,1 K_2O ergiebt mit 0,1 $Al_2O_3 + 0{,}6\ Si\,O_2$ verbunden = 0,1 Feldspath (= 55,6 Gewichtstheile); 0,2 Ca O würden

0,2 Ca O, CO_2 oder 20,0 Gewichtstheilen reinem Marmor, 0,7 PbO = 155,68 reiner Bleiglätte entsprechen. Der restirende Antheil von 0,15 Aluminiumoxyd kann als Thonsubstanz zur Verwendung gelangt sein und würde mit 0,30 Kieselsäure + 0,30 Wasser verbunden als 0,15 Thonsubstanz = 38,7 Gewichtstheile reinen Kaolins ergeben.

0,05 $Fe_2 O_3$ kann als solches verwendet = 8 Gewichtstheile in Betracht gezogen werden. 0,5 $Sn O_2$ entsprechen 75 Gewichtstheilen Zinnoxyd (Zinnasche). Die restirende 1,6 Kieselsäure ist als reiner Quarz, Feuerstein oder dergl. mit 90 Gewichtstheilen in Anrechnung zu bringen. Vermischt man die berechneten Substanzen in den angegebenen Gewichtsmengen und frittet dann die Materialien zusammen, so wird man eine Glasur von angegebener Zusammensetzung erhalten. Hätte das Kali im Vergleich zum Aluminiumoxyd vorgeherrscht, so müsste dessen Ursprung in einem Kalisalz, wie Potasche, Salpeter, Sylvin oder auch schwefelsaurem Kali zu suchen sein. Sind Kalk und Magnesia nur in geringen Mengen vorhanden, so können dieselben als zum Feldspath gehörig mit dem Alkali in Anrechnung gebracht werden.

b) Bestimmung des Gehaltes an Aluminiumoxyd.

Vielfach wird bei Lieferung feuerfester Waaren ein bestimmter Gehalt an Aluminiumoxyd vereinbart. Die Feststellung desselben erfolgt nach der bei Analyse der Thone angegebenen Methode[1]).

2. Bestimmung der löslichen Salze.

Eine derartige Untersuchung kommt wohl ausschliesslich bei Baumaterialien aus gebranntem Thon in Betracht. Nach den Bestimmungen der Konferenzen sollen hierzu 5 Steine und zwar die schwächstgebrannten verwendet werden, die noch nicht vom Wasser berührt sein dürfen. Diese Steine sind für den Zweck der Untersuchung nach drei Richtungen hin zu spalten und an den erhaltenen 8 Spaltungsstücken die nach dem Steininneren gelegene Ecke abzuschlagen. Letztere Stückchen werden derart gepulvert, dass alles durch ein Sieb mit 900 Maschen pro qcm hindurchgeht. Von dem Pulver wird der feine Staub durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm abgesiebt und der Rückstand für die Untersuchung verwendet. 25 g des Pulvers werden mit 250 ccm destillirtem Wasser übergossen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang gekocht, hierauf abfiltrirt und ausgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und in Procenten des Steingewichts angeführt. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden. Es kommen in Betracht: Schwefel-

[1]) Vgl. auch S. 549 u. 552.

säure, Kalk, Magnesia, Kali und Natron, die nach den allgemeinen analytischen Methoden zu bestimmen sind. Am geeignetsten wird der Rückstand in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung auf 200 ccm durch Zusatz von destillirtem Wasser gebracht; 100 ccm dienen zur Bestimmung von Schwefelsäure und Alkalien, die andere Hälfte wird zur Ermittelung des Gehalts an Kalkerde und Magnesia verwendet.

Neben den schwefelsauren Salzen enthalten die Thone nicht selten Vanadinverbindungen. Wenn dieselben auch nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, so machen sie sich doch an gebrannten Thonbausteinen durch ihre stark färbende Wirkung leicht unangenehm bemerkbar, die sich nach dem Feuchtwerden der Steine als grünlich-gelber Ausschlag erkennen lässt. Eine quantitative Bestimmung dieser Vanadinverbindung wird in der Regel nicht gewünscht, sondern nur ein qualitativer Nachweis. Der grünlich-gelbe Ausschlag wird leicht in heissem Wasser gelöst und bildet mit demselben eine grün-gelbe Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen die Vanadinverbindungen zurücklässt. In der inneren Flamme des Bunsenbrenners färben die Vanadinverbindungen die Boraxperle schön grün, wie Chrom. Besonders bei geringen Vanadinmengen verschwindet die grüne Färbung durch Erhitzen in der äusseren Flamme. Durch Salpetersäure werden die Vanadinverbindungen in Vanadinsäure überführt, die mit Ammoniak und Chlorbaryum als chokoladenbrauner Niederschlag gefällt wird. Mit Galläpfelaufguss giebt die Vanadinsäure einen schwarz-blauen, mit Kalium-Eisencyanür einen flockigen, apfelgrünen Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Ausser den angeführten Salzen gelangen auch in stark poröse Bausteine lösliche Salze nach der Vermauerung, die theilweise dem benutzten Mörtel, theilweise dem umgebenden Erdreich entstammen; so sind u. a. Chlorverbindungen, kohlensaure und phosphorsaure Salze neben schwefelsauren Salzen als Auswitterungsprodukte von derartigen Bausteinen nachgewiesen worden. Steht das Mauerwerk mit verwesenden, stickstoffhaltigen Substanzen in Verbindung, so können auch salpetersaure Salze in die Ziegel gelangen. Niemals wird jedoch in frisch gebrannten Thonbausteinen Salpeter enthalten sein, der noch vielfach in den Köpfen von Baubeflissenen spukt. Nachweis und Bestimmung solcher Salze erfolgt nach den allgemeinen analytischen Methoden.

3. Prüfung auf Säurebeständigkeit.

Die Prüfung wird in verschiedenen Laboratorien noch auf verschiedene Weise vorgenommen. Das Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung verwendet zum Versuche das Pulver der

zu prüfenden Probe, das zwischen einem Sieb von 900 und 4900 Maschen verbleibt. 25 g desselben werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben der Einwirkung von 250 ccm einer 10%-igen Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln ausgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gegossen, der Rückstand mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und sodann auf das Filter gespült. Nachdem Filter mit Inhalt bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, giebt die Differenz der beiden Gewichte den Verlust an Metalloxyden an.

Prof. Dr. Seger und E. Cramer verwenden zu dieser Prüfung das Pulver, welches zwischen den Sieben von 64 und 121 Maschen pro qcm verbleibt, und behandeln dasselbe mit der 10-fachen Menge einer 10%-igen Salz- und Salpetersäure 24 Stunden lang[1]).

Dr. Kämmerer-Nürnberg prüft die Probestücke auf ihr Verhalten gegen 1%-ige Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure während 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und stellt hierauf die Veränderung des Gewichtes der physikalischen Eigenschaften der Proben fest.

Nach dem Deutschen Reichsgesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen (14. Mai 1879) ist die Verwendung von bestimmten Stoffen und Farben zur Herstellung von Ess-, Trink- und Kochgeschirr, sowie das erwerbsmässige Verkaufen und Feilhalten solcher Gegenstände, welche diesem Verbote zuwider hergestellt sind, strafbar (§§ 5, 8, 12, 13, 14). Dieses Gesetz schliesst Herstellung und Vertrieb bleiglasirter Geschirre ein, die geeignet sind, die Gesundheit der Menschen zu gefährden. Es ist dies dann der Fall, wenn die verwendete Glasur fähig ist, Blei an die in solchem Gefässe aufzubewahrenden flüssigen oder festen Speisen abzugeben.

Die Prüfung der Glasuren auf diesen gesundheitsschädigenden Einfluss erfolgt durch halbstündiges Kochen von starkem Essig (5 procentige wasserhaltige Essigsäure) in dem glasirten Geschirr und Nachweis von in Lösung gegangenem Blei nach den allgemeinen Regeln der qualitativen Analyse.

4. Prüfung der Glasuren auf Verwitterbarkeit.

Analog der Weber'schen Methode[2]), die Gläser auf Entglasung zu prüfen, setzt man die glasirten Waaren den Dämpfen starker Salzsäure 24 bis 30 Stunden aus und beobachtet, ob eine Zersetzung der

[1]) M. Gary, Röhrenprüfung, Baumaterialienkunde, III. Jahrg. Heft 3 Seite 35ff.

[2]) R. Weber, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen, 1863, Seite 131.

Glasur stattfindet, was sich durch einen weissen Beschlag auf der Glasuroberfläche zu erkennen giebt. Zur Ausführung des Versuches dient eine grössere Glasglocke, die luftdicht auf eine untergesetzte Glasplatte aufgesetzt werden kann. Auf diese letztere wird ein flaches Porzellangefäss gestellt, das starke, rohe, rauchende Salzsäure enthält. Ueber den Rand des Gefässes legt man 2 schmale Porzellan- oder Glasstreifen, die als Träger des zu prüfenden Objektes dienen. Das Auflegen der Probe erfolgt am besten derart, dass die Glasurfläche direkt auf den Unterlagern ruht. Nachdem das Ganze mittels der Glasglocke überdeckt ist, wird es bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist auf der Glasur nach Verlauf der angegebenen Zeit ein Beschlag eingetreten, so kann derselbe mittels heissen Wassers abgespült und qualitativ geprüft werden. Gute Glasuren sollen eine solche Probe ohne Zersetzung aushalten.

C. Anhang; Prüfung der Dachschiefer.

Für die Beurtheilung der Dachschiefer kommen folgende Punkte in Betracht:

Struktur, Härte, Klang, Porosität, mikroskopische Beschaffenheit (Feststellung etwaiger Einlagerungen von Pyrit, Markasit, Calcium- und Magnesiumkarbonat, sowie von Gyps), Frostbeständigkeit und Verhalten gegen höhere Hitzegrade.

Die chemische Untersuchung hat sich auf die Bestimmung von Calcium- und Magnesiumkarbonat, auf Gyps und auf Schwefeleisen zu erstrecken. Ein guter Schiefer soll möglichst strukturfrei sein und einen hellen Klang haben. Die Härte soll mindestens = 2 nach der Mohs'schen Skala sein. Der Schiefer wird um so weniger gut sein, je grösser die Menge der eingelagerten Mineralien von Pyrit, Markasit und kohlensauren Erden ist. Vorhandener Gyps ist bereits ein Zeichen, dass eine Zersetzung eingetreten ist, die zur baldigen Zerstörung führt.

Nach Professor Brunner-Lausanne[1]) ist für die Beurtheilung der Güte ausserdem von Wichtigkeit:

1. Der Imbibitionsversuch; für denselben werden Stücke von 12 cm Länge und 6 cm Breite aus dem Schiefer mit der Säge herausgeschnitten und in ein Becherglas gestellt, dessen Boden 1 cm hoch mit Wasser bedeckt ist. Hierauf wird das Glas geschlossen, 24 Stunden stehen gelassen und dann wird beobachtet, wie hoch das Wasser im

[1]) Aus Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt durch Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1894, No. 47.

Schiefer gestiegen ist, was einen Maassstab für die Güte des Schiefers giebt. Gute Schiefer werden dabei nur wenige mm über der Wasseroberfläche feucht werden.

2. Der Verwitterungsversuch. Ein 7 cm langes und 3 cm breites Stück Schiefer wird in einem Glascylinder frei aufgehängt, auf dessen Boden sich 100 ccm einer gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure befinden. Ein guter Schiefer wird 4 bis 6 Wochen oft Monate lang intakt bleiben. Eine Zerstörung, welche der Verwitterung gleichbedeutend ist, ist auf den Gehalt an Schwefeleisen, wovon der Markasit schädlicher als der Pyrit ist, sowie auf den Gehalt an kohlensauren Erden zurückzuführen.

Zur Bestimmung der schwefelsauren und kohlensauren Erden werden 5 g der Durchschnittsproben mit Salzsäure digerirt und nach Zufügen eines Ueberschusses der letzteren das Ganze auf siedendem Wasserbade erwärmt, bis sämmtliche Kohlensäure ausgetrieben ist. Die überstehende Flüssigkeit wird in einen Kolben von 500 ccm Inhalt filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Nachdem der Kolbeninhalt erkaltet und bis zur Marke aufgefüllt ist, werden 100 ccm zur Bestimmung der alkalischen Erden und 200 ccm zur Ermittelung eines etwaigen Gehaltes an Schwefelsäure verwendet.

Die Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Kohlensäure erfolgt entweder aus dem Glühverluste, den das Material beim Uebergiessen erleidet oder, durch Benutzung des Scheibler'schen Apparates bezw. durch direkte Wägung[2]).

Zur Feststellung des Schwefelgehaltes werden 2 bis 5 g der feingeriebenen Durchschnittsprobe wiederholt mit Königswasser in einer geräumigen Porzellanschale unter Erwärmen auf siedendem Wasserbade digerirt und das Ganze schliesslich eingedampft. Den trockenen Rückstand feuchtet man mit Salzsäure an, fügt Wasser bei, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt die klar überstehende Flüssigkeit und wäscht nach dreimaliger Wiederholung des Auslaugens den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig aus. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, als schwefelsaurer Baryt bestimmt, und nachdem die nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmte Schwefelsäure abgezogen, auf Schwefel umgerechnet. 64 Gewichtstheile Schwefel verbinden sich mit 56 Gewichtstheilen Eisen zu Schwefelkies FeS_2, der als Pyrit oder Markasit mittels des Polarisationsmikroskopes nachgewiesen werden kann.

[1]) Vgl. auch S. 142.

Thonerdepräparate.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge** in Zürich.

Als ***Rohmaterial*** für diese Industrie dient hauptsächlich Kaolin und Bauxit. Die Untersuchung des ersteren wird nach den im Abschnitt „Thonanalyse" beschriebenen Methoden vorgenommen.

Für Bauxit[1]) schreiben Schneider und Lipp vor, ihn mit 5—10 Th. Soda zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser aufzuweichen, mit Schwefelsäure einzudampfen, bis die überschüssige Säure zu verdampfen anfängt, zu verdünnen, die ausgeschiedene Kieselsäure von der Lösung abzufiltriren, im Filtrat Eisenoxyd von Thonerde und Titansäure nach Chancel's Methode durch Natriumthiosulfat zu trennen (vgl. unten S. 553). Durch Kochen der Lösung fällt dann die Thonerde zusammen mit der Titansäure aus; man löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt die Thonerde durch Aetznatron aus.

Ueber Bauxitanalyse empfange ich von Herrn P. Kienlen in Aix-en-Provence folgende, aus langer Praxis stammende Mittheilungen.

Man trocknet 2,5 g feinst gepulverten Bauxit 8 Stunden bei 100° und kocht ihn mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Säure, 1 Wasser) unter gutem Umschütteln zur Vermeidung von Krustenbildung, bis sich Dämpfe von SO_3 entwickeln. Nach vollständigem Erkalten schüttet man den Brei von Sulfaten in 300 ccm kalten Wassers, unter Vermeidung von starker Temperaturerhöhung (wodurch TiO_2 niederfallen würde), setzt 10 ccm Salzsäure zu und digerirt 6 Stunden unter Umschütteln. Dann filtrirt man die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die noch ganz wenig Al_2O_3 und eine Spur TiO_2 enthalten kann; die Lösung und Waschwässer bringt man auf 500 ccm. Die geglühte und gewogene rohe Kieselsäure wird mit 3—4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 2 ccm Flusssäure eingedampft und geglüht; der Gewichtsverlust zeigt die SiO_2.

[1]) Jurisch, Fabrikation der schwefelsauren Thonerde, Berlin 1894, S. 45.

Der Rückstand kann ohne merklichen Fehler = Al_2O_3 gesetzt werden; für ganz genaue Arbeit schmilzt man ihn mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in kaltem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, neutralisirt fast vollständig, verdünnt stark und schlägt die TiO_2 durch 2 stündiges Kochen nieder.

Von den oben erhaltenen 500 ccm der von der SiO_2 getrennten Lösung entnimmt man 200 ccm (= 1 g Bauxit), neutralisirt mit Soda bis zum Entstehen eines geringen Niederschlages, den man durch wenig verdünnte Schwefelsäure wieder auflöst, reducirt das Eisenoxyd zu Oxydul durch Natriumbisulfit oder gasförmige SO_2, verdünnt auf 400—450 ccm und kocht 2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch wässrige Lösung von SO_2. Unter diesen Umständen fällt alle Titansäure frei von Eisen nieder; nach dem Erkalten füllt man auf 500 ccm auf und giesst durch ein trocknes Filter. Darauf wäscht man die TiO_2 mit warmem, etwas salmiakhaltigem Wasser, hält aber das Waschwasser von dem ersten Filtrat getrennt; die TiO_2 wird dann getrocknet, stark geglüht und gewogen.

Von dem obigen Filtrat kocht man 125 ccm (= 0,25 g Bauxit) bis zur Entfernung der SO_2, setzt noch ein wenig reines Zink zu, verdünnt stark und titrirt die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Chamäleon (S. 94).

Zur Bestimmung von Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure zusammen versetzt man 25 ccm der ersten Lösung (= 0,125 g Bauxit) mit ein wenig rauchender Salpetersäure und Salzsäure, verdünnt stark, schlägt mit Ammoniak im Kochen[1]) nieder, wäscht den Niederschlag durch Dekantiren, löst ihn in Salzsäure auf, schlägt von neuem kochend mit NH_3 nieder, wäscht aus und wägt. Durch Abziehen der früher gefundenen TiO_2 und Fe_2O_3 erfährt man das Al_2O_3. Man kann auch Eisen und Thonerde durch andere bekannte Methoden trennen.

Eine andere Probe Bauxit glüht man 15 Minuten vor dem Gebläse, um das chemisch gebundene Wasser + organische Substanz zu ermitteln.

Betriebskontrole[2]). Der Rückstand von der Aufschliessung des Bauxits durch Soda oder Natronlauge enthält alles Eisenoxyd, einen Theil der Kieselsäure, alle Titansäure (als Natriumsalz) und mehr oder weniger lösliche oder unlösliche Verbindungen von Natron mit Thonerde und Kieselsäure. Man bestimmt darin meist Eisenoxyd, Thonerde und lösliches Natron. Man kocht 2 g des Rückstandes mit 3 ccm koncentrirter Schwefelsäure + 3 ccm Wasser, bis die rothe Farbe verschwunden ist,

---

[1]) Vgl. jedoch S. 552.

[2]) Ebenfalls nach Angaben von P. Kienlen.

verdünnt ein wenig, filtrirt und bringt auf 100 ccm. Davon wird in 10 ccm mit Chamäleon (nach Reduktion) auf Eisen titrirt, in 20 ccm Thonerde + Eisenoxyd zusammen durch Ammoniak ausgefällt und gewogen. Das lösliche Natron bestimmt man durch Kochen mit Salmiak und Auffangen der NH_3-Dämpfe in titrirter Salzsäure (vgl. Knoblauch, Zeitschr. anal. Ch. 1882, 161). — Lufttrockene Rückstände enthalten 3—4% Na_2O und 5—6% Al_2O_3.

Aluminatlauge. Bei guter Fabrikation soll diese auf 1 Mol. Al_2O_3 (103) 1,75—1,8 Mol. Na_2O (62) enthalten. Die starken, zum Niederschlagen bereiten Laugen zeigen 35—36° B. (heiss gewogen) und enthalten meist 170—175 g Na_2O im Liter. Man verdünnt davon 10 ccm auf 100 ccm und entnimmt davon wieder 10 ccm. Hierin bestimmt man das Natron durch Titriren mit Phenolphtaleïn und Normalsäure im Kochen, die Thonerde gewichtsanalytisch durch Niederschlagen der mit HCl sauer gemachten Lösung mit Ammoniak, oder in folgender Weise: Man säuert 10 ccm (= 1 ccm der ursprünglichen Lauge) genau mit Salzsäure an, bis der Niederschlag von Thonerde sich darin aufgelöst hat, setzt Natriumacetatlösung und freie Essigsäure zu, dann 40 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Lösung (20,865 g im Liter) von Ammoniumnatriumphosphat, worin 1 ccm = 0,00515 Al_2O_3 anzeigt, bringt zum Kochen und titrirt mit Uranacetatlösung zurück, ohne Filtriren[1]).

Filterpresse-Kuchen. Man bestimmt darin (in 25 g) das lösliche Natron wie oben (im Rückstande) durch Destilliren mit Salmiak und Auffangen des NH_3 in titrirter Salzsäure.

Von ***Thonerdepräparaten*** sind folgende von technischer Bedeutung. In erster Linie: schwefelsaure Thonerde, die Alaune von Kali, Natron, Ammoniak, die Thonerde als Hydrat oder wasserfrei, das Natriumaluminat. Von geringerer Bedeutueg als Handelswaare sind die zahlreichen anderen Salze des Aluminiums, welche meist als Beizen in der Färberei und dem Zeugdruck verwendet und grossentheils von den Verbrauchern selbst hergestellt werden, wie essigsaure Thonerde, Rhodanaluminium, Aluminiumchlorür (wasserfrei und in Lösung), das Hypochlorit, Sulfit, Thiosulfat, Chlorat u. s. w.

[1]) Kienlen findet die von Bayer vorgeschlagene volumetrische Bestimmung des Natriumaluminats mit Schwefelsäure und Tropäolin 00 unbrauchbar. Das mag sein, aber die weiter unten bei „Natriumaluminat" angeführte Methode Lunge's mit Anwendung von Phenolphtaleïn und Methylorange gestattet, bei richtiger Ausführung nach Vorschrift, Na_2O und Al_2O_3 viel einfacher als oben in einer Operation zu bestimmen. G. L.

I. Schwefelsaure Thonerde[1]).

A. ***Qualitative Untersuchung.*** Bei dieser findet man zunächst zuweilen einen unlöslichen Rückstand, meist in ganz unbedeutender Menge, der wesentlich Kieselsäure mit ganz geringen Mengen von Thonerde und Kalk enthält.

Im löslichen Theile fahndet man zunächst auf Eisen und zwar am besten durch Erwärmen mit ein wenig reiner Salpetersäure, Zusatz von Rhodankaliumlösung und Ausschütteln mit Aether, unter gleichzeitiger Vornahme eines Parallelversuches mit destillirtem Wasser. Von einer Eisenlösung, die in 1 ccm 0,00001 g Fe enthält, genügt 0,1 ccm, um den Aether deutlich rosa zu färben; mithin ist auf diesem Wege $^1/_{1000}$ mg Eisen leicht nachweisbar.

Auch Galläpfeltinktur kann man anwenden, womit bei kleinen Spuren von Eisen eine blauviolette Färbung, bei grösseren Mengen eine schwarzblaue Tintenbildung eintritt.

Kupfer weist man durch die bekannten Reaktionen nach: Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss und blaue Färbung des Filtrats; empfindlicher durch den braunrothen Niederschlag mit Ferrocyankalium oder durch die Rothfärbung eines blanken Eisenstückes. (Kéler und Lunge konnten in keiner der von ihnen untersuchten Sorten Kupfer auffinden).

Blei. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt vom etwa ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit, falls sie blau ist, mit reinem Cyankalium, bis sie farblos wird und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Zink findet sich nicht selten, namentlich in französischen Fabrikaten. Zu seiner Nachweisung scheidet man mit verdünnter Schwefelsäure zunächst etwa vorhandenes Blei ab, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, filtrirt von etwa abgeschiedenem Eisenoxydhydrat ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff.

Chrom konnten Kéler und Lunge in keiner der von ihnen untersuchten Handelssorten auffinden; es findet sich aber doch in manchen Sorten von schwefelsaurer Thonerde, besonders solchen aus irländischem Bauxit. Zu seinem Nachweis genügt es nach Marchal und Wiernik[2]),

---

[1]) Wo nichts Anders bemerkt ist, oder nicht nur allgemein bekannte Thatsachen angeführt werden, ist hier wesentlich auf die neueste Arbeit, diejenige von v. Kéler und Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 670, Rücksicht genommen.

[2]) Zeitschr. angew. Ch. 1891, 512.

die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge frisch gefällten Mangansuperoxydes (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselzersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molekularem Verhältniss dargestellt werden kann) zu erwärmen, worauf, wenn Chrom auch nur in äusserst geringen Mengen vorhanden ist, die filtrirte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird.

Arsen findet sich spurenweise in den meisten Handelssorten; über seinen Nachweis vergl. S. 319 ff.

Vanadin, Wolfram, Titan kommen nur selten vor.

Auf freie Schwefelsäure prüft man durch Ausziehen der scharf getrockneter Substanz mit absolutem Alkohol und Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier; noch bequemer durch Blauholztinktur (1 Theil Bauholzextrakt, 3 Theile destillirtes Wasser, 1 Theil Alkohol), deren violette Färbung dadurch in bräunlich gelb übergeht. Beide Prüfungen geben bei kleinen Mengen kein ganz sicheres Resultat und muss auf die S. 557 f. beschriebenen quantitativen Methoden verwiesen werden.

Kalk oder Magnesia, die übrigens sehr wenig wesentlich wären, fanden Kéler und Lunge im löslichen Theile nie auf, dagegen stets Natron, aber kein Kali.

B. ***Quantitative Analyse.*** Diese erstreckt sich meist nur auf die Ermittelung des Gehaltes an Thonerde; daneben öfters auf die Bestimmung der freien Säure und des Eisens. Wenn ausnahmsweise Schwefelsäure, Alkalien, unlöslicher Rückstand, Zink u. s. w. bestimmt werden sollen, so geschieht dies nach bekannten Methoden.

1. Bestimmung der Thonerde. Meist geschieht diese durch Fällen mit Ammoniak in Gegenwart von Chlorammonium. Ueber die zweckmässigste Art dieser Fällung bestehen Meinungsverschiedenheiten. Es ist bekannt, dass Ammoniak ein wenig frisch gefällte Thonerde auflösen kann, was aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen weniger eintritt. Nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl. I, 243) soll man die mit Chlorammonium und geringem Ammoniaküberschusse versetzte Lösung anhaltend erhitzen, bis alles freie Ammoniak entwichen ist. L. Blum dagegen (Z. anal. Ch. 1888, 19) fand, dass man bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Ammoniak nur kurz aufkochen und dann filtriren müsse. Lunge (Z. ang. Ch. 1889, 635) hat bei Vergleichung dieser Methoden diejenige von Blum als entschieden besser gefunden, weil dabei nicht, wie bei anderen, durch Uebertreibung des Kochens Salmiak zersetzt und dadurch Thonerde oder Eisen in Lösung gebracht wird, weil ferner das Fällen und Auswaschen weniger zeitraubend sind und die Nothwendigkeit fortfällt, den von vornherein von Schwefelsäure freien Niederschlag längere Zeit vor dem Gebläse zu glühen und wiederholt zu wägen.

Bei Nachprüfung beider Methoden durch Kéler und Lunge (a. a. O.) unter sonst völlig gleichen Umständen, unter Anwendung einer und derselben Thonerdelösung wurden nach dem Verfahren von Fresenius 14,23—14,23—14,26, im Mittel 14,24 Proc.; nach dem von Blum aber 14,65—14,68—14,61, im Mittel 14,64 Proc. Al_2O_3 gefunden. Dies zeigt, dass in der That das längere Kochen durch die aus dem Salmiak freiwerdende Säure etwas Thonerde in Lösung bringt und deshalb die Ergebnisse nach dieser Methode zu niedrig ausfallen, während bei der anderen Methode die Löslichkeit der Thonerde in Ammoniak bei geringem Ueberschusse des letzteren vernachlässigt werden kann. Mithin ist Blum's Art der Thonerdefällung entschieden zu empfehlen.

Natürlich fallen hierbei mit der Thonerde auch Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure etc. aus, deren Menge in käuflicher schwefelsaurer Thonerde quantitativ selten ins Gewicht fallen wird. Bei Gegenwart von Zink können nach Debray (Chem. Ind. 1882, 153) erhebliche Mengen desselben in den Niederschlag eingehen. Man wird dann den Niederschlag auflösen und Thonerde und Zink nach bekannten Methoden von einander trennen müssen, z. B. durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung (s. u.).

Es mögen hier noch die von Kretzschmar[1]) empfohlenen Methoden angeführt sein.

a) Gewichtsanalyse. Man löst 10 g des zu prüfenden Alauns oder Thonerdesulfats in Wasser, füllt zu 500 ccm auf, versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) mit phosphorsaurem Natron im Ueberschusse und etwas essigsaurem Natron und löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine koncentrirte Lösung von Natriumthiosulfat in grossem Ueberschusse hinzu und kocht, bis der Niederschlag nach dem Herunternehmen vom Drahtnetz sich sofort klar absetzt; ein längeres Kochen ist zu vermeiden. Man filtrirt, wäscht heiss aus, trocknet, glüht, zuletzt bei gutem Luftzutritt. Das Gewicht des Aluminiumphosphats, mit 0,4204 multiplicirt, ergiebt die Thonerde. Der Zusatz des Natriumthiosulfats hat nicht den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, sondern den, einen Niederschlag zu erhalten, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Diese Bestimmung ist sehr genau.

b) Maassanalytische Bestimmung (viel schneller auszuführen). Wird eine Thonerdelösung in eine essigsaure verwandelt und die Thonerde durch überschüssigen Zusatz von Natriumphosphat gefällt, so kann man die überschüssige Phosphorsäure, die nicht an Thonerde ge-

[1]) Chem. Ztg. 1890, 1223.

bunden ist, unbekümmert um den Niederschlag durch Titriren mit Uran bestimmen, und dann aus der Differenz der angewandten und der noch in Lösung befindlichen Phosphorsäure die Thonerde berechnen. Diese Methode ist in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht empfehlenswerth. Die das Ende bezeichnende Reaktion mit Ferrocyankalium tritt gewöhnlich etwas früher ein, als sämmtliche Phosphorsäure gefällt ist, die Resultate werden daher unsicher. Die Bestimmung erfordert eine grössere Anzahl Urantitrirungen, wodurch die Arbeitsersparniss fast illusorisch wird; der Thonerdeniederschlag ist in Ammonsalzen nicht unmerklich löslich.

Man erhält jedoch nach Kretzschmar sehr zufriedenstellende Resultate durch Einhaltung folgender Bedingungen: Vermeidung jeder Ammonverbindung in der zu titrirenden Flüssigkeit, Zusatz des Natriumphosphates sofort im Ueberschuss und in der Kälte, genaue Titerstellung nach einem analysirten Thonerdesalz. Die sehr bequeme Stellung des Titers der Uranlösung nach einem Calciumphosphat (eisenfreiem Superphosphat) ist in diesem Falle ganz zu verwerfen.

Die Darstellung der Uranlösung geschieht in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von Uranacetat (nicht Nitrat), 175 g pro 5 l. Man stellt den Titer nach Natriumammonphosphat, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher durch quantitative Analyse überzeugt hat (14,718 g Phosphorsalz zu 1 l), und verdünnt die Uranlösung so, dass 1 ccm ungefähr 0,004 g P_2O_5 entspricht.

10 g eines eisenfreien reinen Kalialauns werden in Wasser gelöst, die Lösung durch Natriumacetat und etwas Essigsäure in eine essigsaure verwandelt und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm der üblichen Natriumacetatlösung und mit Natronphosphatlösung (Na_2HPO_4), deren Gehalt durch die titrirte Uranlösung vorher festgestellt wurde, im Ueberschusse versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Uran titrirt. (Man titrirt die überschüssige Phosphorsäure so oft, dass man zuletzt nur noch wenige Zehntel ccm zur Erreichung des Endpunktes zuzusetzen hat.) Die Anzahl der verbrauchten ccm wird vorläufig notirt. Da selbst die kleinsten und gut ausgebildeten Krystalle des Alauns Wasser eingeschlossen enthalten, so muss man eine gewichtsanalytische Thonerdebestimmung in dem zur Kontrole der Normallösung verwendeten Alaun nach S. 552 ausführen.

Berechnet man nun einerseits den Thonerdegehalt nach der Gewichtsanalyse und den nach dem Vorhergehenden durch Maassanalyse gefundenen, so dürfen die Resultate nicht über 0,15 Proc. differiren. Man erreicht dies immer, wenn man bei der Titerstellung des Urans mit Natriumammonphosphat dieselben Volumverhältnisse (60 — 70 ccm Flüssigkeit) einhält, wie bei der Titrirung des Alauns. Als maassge-

bende Zahl für den Titer des Urans nimmt man nun die durch die gewichtsanalytische Thonerdebestimmung gefundene Thonerdemenge an und korrigirt dem entsprechend den Urantiter.

Um bei der Anwendung der Methode die lästigen wiederholten Titrirungen zu vermeiden, titrirt man vorläufig das zu untersuchende technische Thonerdesalz unter Zusatz von sehr wenig Methylorange bis zum Verschwinden des Rosa, sobald ein solches überhaupt eintritt, mit Kalilauge, setzt dann Phenolphtaleïn hinzu und titrirt bis zum Eintritt der rothen Färbung. Rechnet man den Kalititer ein für allemal auf Thonerde um, so erfährt man den ungefähren Gehalt an Thonerde, indem man die für die Titrirung mit Methylorange (Säurebestimmung) verbrauchte Anzahl von ccm von der gesammten gebrauchten Kalimenge abzieht. Man weiss daher bis auf ca. 2 ccm genau, wie viel man ccm Uran bei der Phosphorsäuretitrirung zuzusetzen hat, und braucht somit bei einiger Uebung nur eine Titrirung auszuführen.

Die Lösung des Ammonalauns wird durch Erhitzen mit wenigen Stückchen Natronhydrat vom Ammon bis auf einen geringen unschädlichen Rest befreit, — Nehmen wir als Beispiel eine sehr unreine, also eisenhaltige schwefelsaure Thonerde. 5 g derselben werden zu 0,5 l gelöst, in 50 ccm die Säure mit Kalilauge und Methylorange und durch weiteres Titriren unter Anwendung von Phenolphtaleïn die ungefähre Thonerdemenge ermittelt. Andere 50 ccm werden mit einigen Tropfen Bromsalzsäure gekocht. Man verwandelt nach dem Erkalten die Lösung in eine essigsaure, setzt Natriumphosphatlösung zu und bestimmt, da man nach oben den ungefähren Thonerdegehalt kennt, die Thonerde durch eine einzige Titrirung. Der Eisengehalt wird durch Behandlung weiterer 50 ccm mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat ermittelt und, wenn eine Bestimmung des Eisenoxyduls geboten erscheint, dasselbe in 50 ccm der ursprünglichen Lösung mit Kaliumpermanganat titrirt. (Dies wird meist zu ungenau sein; s. unten.) Durch Abziehen des Eisenoxyds von der durch die Urantitrirung gefundenen Thonerde erhält man den wirklichen Gehalt an Thonerde. Lösungen von Thonerdesulfit verwandelt man vortheilhaft durch etwas Brom unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln in Sulfatlösungen. (So weit Kretzschmar.)

Meist wird in der schwefelsauren Thonerde des Handels ein Gehalt von 14,5% Al_2O_3 garantirt. Kéler und Lunge fanden in 13 Handelssorten meit einen wenig um 15% schwankenden Gehalt. Nur eine Sorte zeigte 13,81%, eine andere 16,00%, eine dritte 17,48%.

2. Bestimmung des Eisens. Bei der in den meisten Fällen äusserst geringen Menge des Eisens ist eine gewichtsanalytische Trennung desselben von der Thonerde von vornherein aussichtslos. Aber auch die

Titrirung mit Chamäleon versagt sehr häufig in diesem Falle. Selbst bei Anwendung von 50 g Thonerdesulfat und $^1/_{100}$ N.-Chamäleon weichen die Resultate weit von einander ab.

Hier ist dann die kolorimetrische Methode mit Rhodankalium am Platze, welche zuerst von Herapath vorgeschlagen, dann namentlich von Tatlock verbessert wurde. Weitere Verbesserungen erfuhr diese Methode durch Kéler und Lunge (a. a. O., wo auch die Literatur näher angegeben ist) und ihre endgiltige Form wurde von Lunge in Zeitschr. f. ang. Chem. 1896 S. 3 beschrieben. Diese Methode ist schon bei „Schwefelsäure", S. 325 ff. beschrieben und braucht hier nur erwähnt zu werden, dass man als Probelösung (dort mit e bezeichnet) 1—2 g Thonerdesulfat in wenig Wasser auflöst, genau 1 ccm möglichst eisenfreier Salpetersäure zusetzt, einige Minuten erwärmt (um alles Eisen in Ferrisalz überzuführen), abkühlt und auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung kommt dann in den einen der Kolorimetercylinder, während der andere die titrirte Eisenalaunlösung bekommt.

Will man beide Oxydationsstufen des Eisens neben einander bestimmen, so bestimmt man in einer Probe den Gesammteisengehalt, wie beschrieben, eine andere Probe löst man in ausgekochtem, destillirtem Wasser im Kohlensäurestrom ohne Zusatz von Salpetersäure und bestimmt darin das in der Waare gleich als Ferrisalz enthaltene Eisen.

Kéler und Lunge fanden in 13 Handelssorten schwefelsaurer Thonerde

	Gesammteisen	Fe als Oxyd	Fe als Oxydul
Minimum	0,00050	0,00027	0,00023 Proc.
Maximum	0,00524	0,00406	0,00118 -

Sie stellten (mit Beihilfe von Fischli) durch praktische Versuche im grossen Maassstabe fest, dass die Schönheit und Reinheit der beim Türkischrothfärben erhaltenen Nuancen mit dem Steigen des Eisengehalts sehr entschieden abnimmt.

Ein Thonerdesulfat, welches in der Türkischrothfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001 Proc. Gesammteisen enthalten. Ein eisenfreieres Produkt herzustellen, hat keinen Zweck, da bis zu dem genannten Eisengehalte der Einfluss auf die Färbung ganz gering ist. Dagegen ist, wenn diese zulässige Grenze überschritten ist, schon ein ganz minimaler Mehrgehalt an Eisensalzen von entschieden schädlichem Einfluss.

Es kommt hierbei nicht allein auf den Gesammteisengehalt an, sondern auch auf die Oxydationsstufe, in der die Eisenverbindungen vertreten sind. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, den übrigens die Handelsthonerden nur selten aufweisen, übt einen schädlichen Einfluss auf die Färbung aus. Bei der Wahl einer

schwefelsauren Thonerde wird man daher am besten immer die eisenärmste, zinkfreie nehmen.

Versuche mit Baumwollen-Druckwaare zeigten dagegen, dass das Roth und Rosa bei allen verwendeten Sorten (also mit bis 0,00524 Proc. Gesammteisen) gleich ausfiel; selbst bei künstlich hergestellter Waare mit 1% Eisen, was ja in der Praxis nie vorkommt, konnten keine Unterschiede wahrgenommen werden — jedenfalls weil beim Zeugdruck zu geringe Mengen der Beize auf die Faser kommen. Ebenso zeigten die 13 Handelssorten bei dem gegen Eisen sehr empfindlichen Kreuzbeergelb keinen Unterschied, so dass also auch hier ein Gehalt des Thonerdesulfats, bis 0,005% noch nicht schädlich wirkt.

Was die Papierfabrikation betrifft, so schadet nach der Papierzeitung 1891 S. 2327 ein Eisengehalt von 0,15 Proc. beim Leimen von gutem Schreibpapier noch nichts; ist alles Eisen als Oxydul vorhanden (was selten zutreffen wird), so ist selbst bei 0,3 Proc. dem Papier noch nichts anzumerken. Eine Waare mit 0,3—0,5 Proc. Eisen kann nur für geringere Papiersorten Verwendung finden.

3. Bestimmung der freien Säure. Diese ist zwar für Färberei mit Zeugdruck, wo man doch immer und Soda oder Aceetaten abdampft, sowie auch bei der Leimung des Papiers ganz unschädlich, ihre Bestimmung wird aber doch häufig für sehr wesentlich gehalten, was ja auch für manche Zwecke zutreffen mag.

Dieser Gegenstand ist von Beilstein und Grosset (Zeitschr. anal. Chemie 1890, 73) erschöpfend besprochen worden, dann neuerdings von Kéler und Lunge a. a. O., die in ihren 13 Handelssorten zwischen 0,53 und 1,05 Proc. freier H_2SO_4 fanden. Die letzteren fanden in voller Uebereinstimmung mit Beilstein und Grosset fast alle vorgeschlagenen Methoden durchaus ungenau und blieben bei der von diesen Forschern selbst aufgestellten Methode als der einzig brauchbaren stehen, nachdem sie dieselbe mit einem von ihnen durch genaue quantitative Analyse aller Bestandtheile vollkommen sicher untersuchten Thonerdesulfat erprobt hatten, das nach dieser (für praktische Zwecke natürlich viel zu umständlichen) Art untersucht, 0,92 Proc. freier H_2SO_4 enthielt.

Die erwähnte Methode beruht darauf, dass durch Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Ammon zum Thonerdesulfat das letztere fast ganz als Ammoniakalaun niedergeschlagen wird. Die gesammte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch Alkohol wird der Rest des Alauns und das überschüssige schwefelsaure Ammon gefällt, so dass in der alkoholischen Lösung neben der freien Schwefelsäure nur ein wenig Ammonsulfat enthalten ist.

Nach Beilstein und Grosset wird 1 g, bei säurearmen Präpa-

raten 2 g in 5 ccm Wasser gelöst, zu der Lösung 5 ccm einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung hinzugefügt, $^1/_4$ Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 ccm 95 proc. Alkohol gefällt. Man filtrirt, wäscht mit 50 ccm des 95 proc. Alkohols nach, verdunstet das Filtrat am Wasserbade und titrirt den mit Wasser aufgenommenen Eindampfrückstand mit $^1/_{10}$ N.-Alkali und Phenolphtaleïn.

Es wurde von Kéler und Lunge genau nach dieser Vorschrift gearbeitet; nur wurden, da das zu untersuchende Thonerdesulfat nur 0,92 Proc. freie Schwefelsäure enthielt, zur leichteren Vermeidung von Analysenfehlern statt 2 g je 5 g genommen.

Die Resultate waren folgende; 0,97—0,98—1,02—1,00—1,02, demnach alle ein wenig, im Mittel etwa 0,1 zu hoch. Für praktische Zwecke ist dies aber doch wohl hinreichend genau, und da die Methode auch leicht und gleichmässig durchzuführen ist, so bleibt sie für technische Zwecke die am meisten zu empfehlende, obwohl eine rascher ausführbare Methode immerhin erwünscht wäre.

Leider führt eben die direkte Titrirung mit Lackmus, Methylorange, Tropäolin 00 oder anderen Indikatoren ebensowenig zu irgend brauchbaren Resultaten, wie diejenigen des alkoholischen Auszuges u. s. w., deren Beschreibung deshalb unterlassen werden soll.

4. Anderweitige Bestandtheile. Von den von Kéler und Lunge untersuchten 13 Handelssorten enthielt nur eine einzige (französische) Waare etwas Zink, und zwar 0,00156 Proc. Von Natron fanden sie 0,17—0,205 Proc., von unlöslichem Rückstand 0,13—0,43 Proc., welche beide wohl als unwesentlich hingestellt werden können. Uebrigens waren dieselben Sorten, die mehr Eisen enthielten, auch reicher an unlöslichem Rückstand, was wohl mit der weniger sorgfältigen Fabrikation zusammenhängt.

Das Zink zeigt bei der Türkischrothfärberei einen entschieden schädlichen Einfluss und muss schon aus diesem Grunde, wenn vorhanden, auch quantitativ bestimmt werden, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man die Lösung des Aluminiumsulfats mit genügend essigsaurem Baryt versetzt, um alle Schwefelsäure auszufällen, und dann im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt.

II. Kali-, Natron- und Ammoniak-Alaun.

Die Prüfungen wurden hier genau wie bei schwefelsaurer Thonerde vorgenommen; nur kommt dazu noch diejenige auf Ammoniak und Alkalien, die nach allgemein bekannten Methoden anzustellen sind.

In den meisten Fällen begnügt sich der Käufer mit dem äusseren Ansehen der Alaune, was ihm freilich einen nicht zu grossen Eisengehalt

derselben nicht verrathen wird. Den letzteren kann man erforderlichen Falls nach S. 556 bestimmen.

III. Natriumaluminat.

Dieses Präparat findet Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck, zur Darstellung von Farblacken, zuweilen zum Leimen des Papiers: ferner bei der Fabrikation von Milchglas, zur Härtung von Bausteinen, in der Seifenfabrikation. Seine Analyse beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Natrons in der Thonerde, eventuell auf Verunreinigung durch Unlösliches, Kieselsäure und Eisen.

a) Die Bestimmung von Natron (Na_2O) und Thonerde. Diese erfolgt am einfachsten titrimetrisch nach der Methode von Lunge (Z. angew. Ch. **1890**, 227 und **1890**, 293), die auf folgenden Beobachtungen beruht:

Wenn eine heisse Lösung von Natriumaluminat oder von thonerdehaltiger kaustischer Soda (wie sie beispielsweise im Bodensatz — „bottoms" — der Schmelzkessel vorkommt, vergl. S. 388) unter Zusatz von Lackmus, oder besser von Phenolphtaleïn mit Säure titrirt wird, so tritt die Endreaktion ein, sobald alles Alkali mit Säure gesättigt ist und die Thonerde anfängt, auszufallen. Wird aber Methylorange (oder weniger gut Cochenille) als Indikator benutzt, so tritt die Endreaktion erst ein, nachdem die ursprünglich niederfallende Thonerde wieder in Lösung gegangen ist und die der Formel $Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 . 3\,SO_3$ entsprechende Verbindung gebildet hat[1]). Die Umsetzung des in der Flüssigkeit suspendirten oder kolloïdal gelösten Thonerdehydrates findet in der Kälte nur äusserst langsam und unsicher, dagegen bei Blutwärme genügend rasch und sicher statt.

Man löst 20 g Natriumaluminat zu 100 ccm auf und titrirt 10 ccm (= 0,200 g Substanz) ganz heiss (wobei der Einfluss etwa vorhandener sehr geringer Mengen Kohlensäure verschwindend klein wird) nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_5$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung. Nachdem man die verbrauchten Kubikcentimeter Säure abgelesen, setzt man zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titrirt mit derselben Salzsäure weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluss der kalten Säure auf 30 bis 37° sinken wird; nöthigenfalls kühlt man auch

[1]) Cross und Bevan (J. Soc. Ind. **1889**, 253 etc.) behaupten, dass in diesem Falle die Endreaktion vielmehr bei vollzogener Bildung der Verbindung $2Al_2O_3.5SO_3$ eintrete, was Lunge (Z. angew. Ch. **1890**, 299) mit voller Bestimmtheit als irrig dargelegt hat.

etwas ab oder lässt im umgekehrten Falle das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titrirt weiter bis zur bleibenden Röthung des Methylorange, woraus man durch Differenz die Thonerde findet. Der (überhaupt stets äusserst geringe) Gehalt an Kieselsäure stört hierbei nicht, da die Indikatoren nicht darauf einwirken.

Beispiel. 10 ccm unserer Thonerde-Natronlösung (also entsprechend 0,200 g Substanz) haben bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns 8,5 ccm und bis zur bleibenden Röthung des Methylorange insgesammt 23,85 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure gebraucht. Es entfallen also 23,85—8,50=15,35 ccm auf die Thonerde. 1 ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure ist gleich 0,0062 g Na_2O und 0,0034 g Al_2O_3. Da die genannten Kubikcentimeter Säure für 0,200 g Substanz verbraucht wurden, so hat man die eben erwähnten Faktoren mit 500 zu multipliciren, um die direkten Berechnungsfaktoren für Procente Na_2O und Al_2O_3 zu erhalten. Es sind dies also die Zahlen: 3,1 für die Proc. Na_2O und 1,7 für die Proc. Al_2O_3. In unserem Beispiele waren demnach vorhanden: 8,5×3,1=26,35 Proc. Na_2O und 15,35×1,7 =26,09 Proc. Al_2O_3.

b) Den unlöslichen Rückstand bestimmt man in etwa 10 oder 20 g Substanz genau wie das Unlösliche der Soda (S. 402). Um ein Reissen der Filter durch die kaustische Flüssigkeit zu vermeiden, benutzt man zweckmässig das gehärtete Filtrirpapier von Schleicher und Schüll in Düren, oder andere gute Sorten.

c) Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen in bekannter Weise bestimmt. Nach Bayer (Z. angew. Ch. 1891, 512) kann eine Natriumaluminatlösung überhaupt nur wenige Zehntelprocente Kieselsäure gelöst enthalten, wie umgekehrt auch eine Wasserglaslösung nicht im Stande ist, mehr als Spuren von Thonerde aufzunehmen.

d) Auf Spuren von Eisen prüft man nach S. 556.

IV. Thonerde.

Diese kommt in den Handel als Hydrat mit 64—65 Proc. Al_2O_3 und wasserfrei mit fast 99 Proc. Al_2O_3, die letztere wesentlich zur Aluminiumfabrikation.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen in kleinen Mengen von Kieselsäure und von Natron, die bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums schädlich sind. Auch Spuren von Eisen können durch die Fabrikation hineinkommen.

Man bestimmt in der mit Salzsäure aufgeschlossenen Substanz die Thonerde quantitativ nach S. 552, die Kieselsäure nach S. 548. Das Natron bestimmt man im Filtrat von der Ausfällung der Thonerde

durch Ammoniak, indem man es vorsichtig eindampft, nach dem Trocknen gelinde erhitzt, um den Salmiak auszutreiben, aber noch kein NaCl zu verflüchtigen, und dieses letztere wägt; Eisen nach S. 556.

Im Thonerdehydrat, das nach P. Kienlen meist = 60 Proc. Al_2O_3 garantirt wird, bestimmt er die Kieselsäure wie gewöhnlich, unter Kontrolle durch Abrauchen mit Flusssäure. Das gebundene Natron, das nie fehlt, bestimmt er wie folgt: Man erhitzt 5,3 g des Präparates bis zu mässiger Rothgluth, digerirt mit Wasser, setzt Ueberschuss von Normalschwefelsäure zu, kocht und titrirt mit Normalnatron zurück. Von dem so gefundenen Totalnatron zieht man das als „lösliches Natron" vorhandene ab. Dieses ermittelt man durch Kochen von 5,3 g des Präparats mit 100 ccm Wasser und Titration mit N.-Schwefelsäure und Phenolphtaleïn. Jedes ccm Normalsäure = 1 Proc. Na_2CO_3. Man kann auch das Gesammtnatron nach S. 550 durch Kochen mit Salmiak bestimmen. Ferner bestimmt man den Gewichtsverlust ($H_2O + CO_2$) durch 15 Minuten langes Glühen vor dem Gebläse und die Thonerde durch Differenz oder durch Fällen mit NH_3.

Gutes Thonerdehydrat enthält im Mittel 63 Proc. Al_2O_3, 0,90 Proc. SiO_2, 0,003 Proc. Fe, 0,90 Proc. Na_2CO_3, 0,80 Proc. Na_2O (gebundenes); 34,40 Proc. Glühverlust. Das nach Bayer's Verfahren (spontane Zersetzung der Aluminatlaugen) gewonnene Präparat enthält nur 0,15 Proc. SiO_2.

In der kalcinirten (metallurgischen) Thonerde bestimmt Kienlen die Kieselsäure durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, Auflösen, Filtriren, Schmelzen des Rückstandes mit Soda, Auflösen, Eindampfen mit Säure, Filtriren der Kieselsäure, Wägen und Verflüchtigen mit Flusssäure.

Zur Bestimmung des Natrons (Na_2O) mischt er 1 g höchst fein gepulvertes Präparat mit 1 g Salmiak, darauf mit 8 g Calciumkarbonat und glüht im Platintiegel, erst langsam, dann 30 Minuten stark. Nach dem Erkalten verreibt man mit wenig Wasser, spült in einen Kolben und wäscht den Rückstand gut aus. Die Lösung versetzt man in der Kälte mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, rührt um, bis das $CaCO_3$ körnig geworden ist, filtrirt und dampft das Filtrat in einer Platinschale ein, zuletzt im Wasserbade, um Spritzen zu vermeiden. Dann glüht man bis zur Verjagung des Ammoniaks, löst in Wasser, setzt einige Tropfen Ammoniumkarbonatlösung zu und filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht. Nun dampft man wieder wie vorher ein, glüht und wägt wieder. Am besten macht man noch einen blinden Versuch mit den verwendeten Reagentien (Salmiak und Calciumkarbonat) und zieht darin gefundenes NaCl von dem obigen ab.

Endlich bestimmt man den Glühverlust; die Thonerde meist durch Differenz.

Gute metallurgische Thonerde enthält 98,40 Proc. Al_2O_3, 0,03 bis 0,25 Proc. SiO_2, 0,10 Proc. Fe_2O_3, 0,10—0,15 Proc. Na_2O; 0,20 bis 0,80 Proc. H_2O.

V. Aluminiumsalze für Färberei etc. (Acetat, Rhodanür etc.).

Diese (S. 550 aufgezählt) kann man stets einerseits auf ihren Thonerdegehalt, also nach S. 552, andererseits auf den sauren Bestandtheil prüfen, das letztere nach den an anderen Stellen dieses Werkes beschriebenen oder allgemein bekannten Methoden, also z. B. Rhodan durch Fällung als Kupferrhodanür, unterchlorige Säure nach S. 442 ff., Chlorsäure nach S. 439, Thioschwefelsäure durch Jodtitrirung S. 111 u. s. w.

Meist unterbleiben diese Prüfungen, da der Fabrikant, auch wenn er das Präparat nicht selbst hergestellt hat, doch aus der Analyse wenig Aufschluss über die praktische Brauchbarkeit desselben bekommt und deshalb nur eine praktische Färbe- oder Druckprobe im Vergleich mit einem „Typ“ anstellt.

Glas.

Von

E. Adam,

Professor an der Kunstgewerbeschule des k. k. öst. Museums für Kunst und Industrie in Wien.

Unter Glas im weiteren Sinne des Wortes versteht man ein durch Schmelzen hergestelltes amorphes, durchsichtiges oder opakes Gemenge von Silikaten, welches in bestimmten Fällen auch noch Borate, Phosphate, Fluoride, Metalle, Metalloide und Sulfide gelöst enthalten kann. Von technischer Bedeutung zur Erzeugung von Glaswaaren sind nur jene Gläser, welche vermöge ihrer Eigenschaft, bei hoher Temperatur dünnflüssig und bei langsamer Abkühlung zunächst zäh und dickflüssig zu werden, ehe sie erstarren, eine Formgebung ermöglichen und die gleichzeitig eine entsprechende Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers und chemischer Agentien besitzen. Die Erfahrung hatte gelehrt, dass nur mehrfachen Silikaten, zum mindesten Doppelsilikaten diese Eigenschaften zukommen und in die Zusammensetzung des Glases neben den Alkalien auch Oxyde der Erdalkalien oder Schwermetalle eintreten müssen; daher sind die technischen Gläser zumeist Alkalikalk- oder Alkalibleisilikate. Erst in neuester Zeit ist es Schott[1]) in Jena gelungen, mit Hülfe von Borsäure völlig alkalifreie, gut formbare und widerstandsfähige Borosilikatgläser herzustellen, die sich in Folge grösserer Unempfindlichkeit gegen raschen Temperaturwechsel für manche Zwecke besser geeignet erwiesen haben als die Alkalikalk- oder Bleigläser.

I. Rohmaterialien und deren Prüfung.

Die zur Glaserzeugung dienenden Rohmaterialien lassen sich in mehrere Gruppen theilen:

1. Kieselsäure und Silikate.
2. Borsäure und borsaure Salze.

[1]) Wiedemann's Annalen 1889, Bd. 38, 453.

3. Alkalische Flussmittel.
4. Kalk.
5. Bleioxyd.
6. Anderweitige Metalloxyde und Zuschläge.
7. Entfärbungsmittel.
8. Färbemittel.

1. ***Die Kieselsäure*** wird in das Gemenge der Rohmaterialien, den „Glassatz", als Sand, Quarz, Feuerstein und in manchen Fällen in Form natürlicher Silikate eingeführt.

Sand ist unter allen kieselsäurehaltigen Rohmaterialien das meist benutzte. Er muss zur Erzielung eines vollkommen farblosen Glases möglichst eisenfrei sein; ein geringer Thonerde- oder Alkaligehalt wirkt eher nützlich wie schädlich, da Thonerde[1]) die Neigung des Glases zum Entglasen („Rauhen") im Schmelzofen oder bei der Verarbeitung vor der Lampe hindert und eine Ersparniss beim Glassatze ermöglicht. Zur Erzeugung von grünem oder braunem Flaschenglas ist auch eisenschüssiger Sand tauglich. Die Korngrösse ist insofern wichtig, weil feinkörniger Sand sich beim Schmelzen rascher auflöst als grober.

Die meisten Glasfabriken Oesterreichs und Deutschlands verwenden zur Herstellung feiner, farbloser Gläser den Sand von Hohenboka in der Lausitz, der aus etwa $^1/_2$ mm im Durchmesser haltenden Quarzkörnern besteht und gleich an der Fundstelle durch Schlämmen von den geringen Mengen von Glimmer und Thon, die er enthält, getrennt wird: der geschlämmte Sand enthält durchschnittlich 99,7 Proc. Kieselsäure und nur Spuren von Eisen.

Ein in Thüringen zur Erzeugung von Glasröhren für die Lampenarbeit benutzer Sand von Martinroda enthält nach Prof. Dr. Weber 3,8 Proc. Thonerde neben 2,7 Proc. Kali.

Die Prüfung eines Sandes kann, sofern es sich nur um eine rasche, annähernde Beurtheilung seiner Verwendbarkeit in der Glasindustrie handelt, durch starkes Glühen desselben, z. B. in einem Glasofen erfolgen. Enthält der Sand eine merkliche Menge Eisen, so erscheint er nach dem Glühen grau.

Ein sicheres Urtheil gewinnt man indessen nur durch die quantitative Bestimmung der im Sand enthaltenen Basen. Man übergiesst zu diesem Zwecke 5—10 g des in einer Achatschale möglichst fein geriebenen Sandes in einer gewogenen Platinschale mit reiner Flusssäure und lässt mit einem Platinbleche bedeckt unter öfterem Umrühren so lange stehen, bis kein sandiger Rückstand mehr zu bemerken ist. Die Einwirkung

[1]) Weber (Verhdl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1888, 152); Schott (Sprechsaal 1888, 125).

kann bei gewöhnlicher Temperatur oder auch auf einem schwach angewärmten Wasserbade vorgenommen werden, doch muss im letzteren Falle für öfteren Ersatz der verdampften Flusssäure gesorgt werden. Immerhin nimmt selbst beim Erwärmen die Aufschliessung wegen der langsamen Löslichkeit der krystallisirten Kieselsäure in der Flusssäure längere Zeit in Anspruch. Nach völliger Zersetzung wird bei abgenommenem Platindeckel auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft, nach dem Erkalten mit 10—20 Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, vorsichtig auf einer Asbestunterlage zur Trockene abgedampft und schliesslich der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Man löst denselben hierauf unter Zusatz von Salzsäure in heissem Wasser auf, bestimmt mittels Baryumchlorid die darin enthaltene Schwefelsäuremenge und findet aus der Differenz das Gewicht der im Sand enthaltenen Basen. Sind dieselben in grösserer Menge vorhanden, so können sie in der salzsauren Lösung getrennt und bestimmt werden.

Handelt es sich nur um die Ermittelung des Eisengehaltes, so löst man den gewogenen Rückstand in etwas Schwefelsäure und Wasser und bestimmt in dieser Lösung das Eisen nach Reduktion mit chemisch reinem Zink mittels Chamäleonlösung.

Die Menge der Kieselsäure ergiebt sich, wenn man die Basen quantitativ ermittelt hat, aus der Differenz; soll dieselbe direkt bestimmt werden, so schliesst man etwa 1 g des fein geriebenen Sandes mit kohlensaurem Natronkali auf und verfährt zur Abscheidung der Kieselsäure mit der Schmelze in der später bei der Analyse des Glases angegebenen Weise.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein Sand durch Schlämmen von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit werden kann, empfiehlt es sich, eine grössere Probe in einer Porzellanschale mit einer reichlichen Menge Wassers aufzurühren, das trübe Wasser wegzugiessen und dieses Abschlämmen so lange zu wiederholen, bis das aufgegossene Wasser klar bleibt. Bestimmt man nach obiger Methode in dem geschlämmten und ungeschlämmten Sande die darin enthaltenen Basen oder das event. vorhandene Eisenoxyd, so ersieht man aus einer allfälligen Differenz, bis zu welchem Grade durch einen Schlämmprocess eine Reinigung des Sandes erzielt werden kann.

Quarz wird seltener als Sand zur Glaserzeugung benutzt, da seiner Verwendung stets ein Sortiren, Glühen, Abschrecken und Zerkleinern vorausgehen muss. Die Beurtheilung seiner Verwendbarkeit und die Untersuchung desselben erfolgen in derselben Weise wie beim Sand.

Feuerstein. Dieses besonders in den englischen Glashütten verwendete Material kommt in grösseren oder kleineren unregelmässigen Stücken in den Kreideablagerungen (Kreideformation) vor. Er ist durch

organische Stoffe meist gelbbraun gefärbt, wird aber beim Glühen rein weiss und ist sehr rein; da er aber schwer zu zerkleinern und sein Preis höher ist als der des Sandes, so ist seine Anwendung eine beschränkte.

Natürliche Silikate. Viele in der Natur vorkommende Silikate wie Granite, Trachyte, Basalte, Obsidiane, Bimsteine, Laven, Thonmergel finden zur Erzeugung mancher Glassorten ausgedehnte Anwendung. Sie bilden, wo sie entsprechend billig zu beschaffen sind, nicht nur für Sand oder Quarz, sondern in Folge ihres Alkali- oder Kalkgehaltes auch für diese Rohstoffe einen wohlfeilen Ersatz. Wegen ihres bedeutenden Thonerde- und Eisengehaltes bleibt ihre Anwendung allerdings auf die Erzeugung von grünem oder braunem Flaschenglase beschränkt; die Ermittelung ihrer Zusammensetzung erfolgt nach der im Abschnitte „Thon- und Glasanalyse“ angegebenen Weise.

2. ***Borsäure und Borate.*** Borsäure dient zur Erzeugung von Farbgläsern, sowie der als „Strass“ und „Email“ bezeichneten Glaskompositionen, in neuerer Zeit auch zur Herstellung einiger Glassorten, die sich vermöge ihrer grösseren Resistenz gegen Temperaturwechsel für Lampencylinder, Laboratoriumsgeräthe etc. eignen. Sie wird als krystallisirte Borsäure, als Borax oder in Form natürlich vorkommender Borate verwendet, falls die chemische Zusammensetzung derselben dies ermöglicht.

Borsäure. Sie kommt in verschiedener Reinheit im Handel vor und enthält oft beträchtliche Mengen von Verunreinigungen wie Sulfate und Chloride der Alkalien, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure und organische Stoffe.

Die Prüfung der Borsäure wird in folgender Weise ausgeführt: Man löst 2—3 g in warmem Wasser, filtrirt den unlöslichen Rückstand ab, versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, scheidet in der einen Hälfte desselben die Kieselsäure ab und fällt in der zweiten Hälfte mit Silbernitrat das Chlor und mit Baryumnitrat die Schwefelsäure. Eine zweite Probe dampft man mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure zur Trockene ab, löst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und trennt und bestimmt in der Lösung Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali und Natron in bekannter Weise. Enthält, was häufig der Fall ist, die Borsäure Ammonsalze, so bestimmt man das Ammoniak durch Erhitzen einer Probe mit Natronlauge, Einleiten des entwickelten Gases in titrirte Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Natronlauge von bestimmtem Gehalte.

Borax. Er wird zumeist als raffinirter Borax angewendet, da der billigere Rohborax sehr beträchtliche Mengen unlöslicher Bestandtheile neben Chloriden und Sulfaten enthält. Die Prüfung desselben wird so, wie bei der Borsäure vorgenommen.

Natürliche Borate. Von den vielen in der Natur vorkommenden Boraten haben für die Glasindustrie nur das Calciumborat (Borocalcit, Pandermit, türkischer Boracit ($Ca_2 B_6 O_{11} + 4 H_2 O$ oder $Ca B_4 O_7 + 6 H_2 O$) und Boronatrocalcit ($Na Ca B_5 O_9 + 8 H_2 O$) Bedeutung, während der Boracit ($2 Mg_3 B_8 O_{15} + Mg Cl_2$) in Folge des grossen Gehaltes an Chlormagnesium nicht geeignet erscheint.

Bei der Untersuchung der natürlichen Borate wird die Borsäure entweder aus der Differenz bestimmt oder indem man eine Probe mit der 4—6fachen Menge kohlensauren Kaliums schmilzt, die Schmelze mit Wasser auszieht und die Borsäure als Borfluorkalium abscheidet. Zur Ermittelung der Basen wird eine Probe mit Flusssäure und Schwefelsäure abgedampft und mit dem Rückstande nach der bei der Borsäureprüfung angegebenen Weise verfahren. Zur Chlorbestimmung löst man eine Probe in silbernitrathaltiger Salpetersäure; das Filtrat vom Chlorsilber dient zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Baryumnitrat.

3. ***Alkalische Flussmittel.*** Man benutzt Pottasche, Soda und schwefelsaures Natron (Sulfat). Pottasche dient zur Erzeugung des schwerschmelzbaren Kali- und des Bleikrystallglases, Soda allein oder im Verein mit Pottasche zur Herstellung von Fenster-, Spiegel- und Hohlglas und Sulfat zur Erzeugung von Fenster- und Flaschenglas.

Pottasche. Dieselbe ist nach Ursprung und Art ihrer Erzeugung verschieden rein. Zu beachten ist ein Gehalt an kohlensaurem Natron, an Chloriden und Sulfaten, an unlöslichen Stoffen und Wasser. Kohlensaures Natron ist unerwünscht, wenn die Pottasche zur Erzeugung reinen Kalikrystalls dienen soll, und es muss dasselbe auch bei der Verwendung zu Kalinatrongläsern in Rechnung gezogen werden; Chloride und Sulfate geben zur Entstehung von Glasgalle Veranlassung; durch die im Wasser unlöslichen Bestandtheile der Pottasche können grössere Mengen von Thonerde und Eisenoxyd in die Glasmasse gelangen, und die Nichtbeachtung des Wassergehaltes beim Abwägen kann Fehler in der Zusammensetzung des Glasgemenges hervorrufen.

Die Prüfung der Pottasche erfolgt nach der bei dem Artikel Pottasche gegebenen Anleitung (S. 479).

Soda. Man verwendet theils Leblanc-, theils Ammoniaksoda. Die Leblanc-Soda enthält oft bedeutende Mengen von Chlornatrium, Sulfat und im Wasser unlösliche Stoffe, deren Nachtheile bereits bei der Pottasche erwähnt wurden. Die Ammoniaksoda ist feiner, daher leichter und lockerer als die Leblanc-Soda und wird wegen ihrer grossen Reinheit in neuerer Zeit vielfach benutzt. Obgleich die Soda weniger hygroskopisch ist als die Pottasche, so muss doch bei Verwendung derselben der jeweilige Wassergehalt in Rechnung gezogen werden.

Die Untersuchung der Soda auf ihren Gehalt an kohlensaurem

Natron, Sulfat, Chlornatrium, Feuchtigkeit und unlöslichen Stoffen wird nach der bei dem Artikel Soda gegebenen Anleitung ausgeführt (S. 390).

Sulfat. Das Sulfat (schwefelsaure Natron) hat schon seit längerer Zeit als billiges Ersatzmittel der Soda bei der Erzeugung von Fenster- und Flaschenglas Eingang gefunden. Da die Kieselsäure in der Hitze das schwefelsaure Natrium nicht zu zersetzen vermag, wird es stets unter Zugabe von 4—6 Proc. des Sulfatgewichtes Kohlenpulver angewendet; dieses bewirkt eine Reduktion zu schwefligsaurem Natrium, das nun leicht zersetzt wird. Ein Ueberschuss an Kohle verursacht die Entstehung von Schwefelnatrium, das sich im Glase löst und dasselbe gelb färbt; da sich die Bildung dieses Körpers nie ganz vermeiden lässt, giebt man bei der Erzeugung feinen, weissen Hohlglases der theureren Soda den Vorzug.

Bei der technischen Prüfung untersucht man das Sulfat auf seinen Gehalt an Eisen, saurem Sulfat und Chlornatrium, welches Veranlassung zur Bildung von Galle geben würde (S. 351).

4. ***Kalk.*** Er wird als Kalkspath, Marmor, Kreide, Kalkmergel, sowie als gebrannter und an der Luft wieder zerfallener Kalk verwendet. Ungebrannter Kalk verursacht während des Schmelzens in Folge der Kohlensäureentwickelung ein starkes Schäumen der Glasmasse und erfordert eine mehr oder weniger umständliche Zerkleinerung. Bei Verwendung von gebranntem Kalk wird dies vermieden, doch liegt dann die Möglichkeit vor, dass derselbe zu verschiedenen Zeiten ungleiche Mengen von Wasser enthalten und bei Nichtbeachtung dieses Umstandes zu fehlerhaften Glasschmelzen Veranlassung geben kann. Es ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, jeweilig durch starkes Glühen einer gewogenen Probe den Gehalt an Calciumoxyd zu bestimmen.

Die Anforderungen, die man betreffs der Reinheit an den Kalk stellt, richten sich nach der zu erzeugenden Glassorte. Während bei der Herstellung von grünem oder braunem Flaschenglas ein Eisengehalt ohne Bedeutung ist, muss der Kalk bei farblosen Gläsern möglichst frei von Eisen sein; ein Magnesiagehalt ist nachtheilig, weil er die Läuterung der Glasmasse verzögert und eine Neigung zum Entglasen hervorruft; von geringerer Bedeutung ist eine Verunreinigung durch Thonerde, wenn nicht in grossen Mengen vorhanden, weil dieselbe einer Entglasung entgegenwirkt.

Die Untersuchung des Kalkes wird nach der im Kapitel Kalk und Cement gegebenen Anleitung ausgeführt (S. 426 ff. und 601 ff.).

5. ***Bleioxyd.*** Als bleihaltige Rohmaterialien kommen das Minium, die Bleiglätte, Bleisuperoxyd und das in neuester Zeit empfohlene Calciumplumbat ($Ca_2 Pb O_4$) in Betracht. Das Minium und jene Bleiverbindungen, welche beim Erhitzen Sauerstoff abgeben, haben gegenüber

der Bleiglätte den Vortheil, dass durch den beim Schmelzen frei werdenden Sauerstoff eine für die Entfärbung und Reinigung der Glasmasse günstige Oxydation bewirkt wird. Zur Krystallglasfabrikation sind die angeführten Bleiverbindungen nur dann tauglich, wenn sie frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sind. Da nicht selten auch Beimengungen von Bleisulfat, Schwerspath, Thon, Sand u. s. w. vorkommen, so ist eine Prüfung der Bleioxyde sehr nöthig. Man löst zu diesem Zwecke eine gewogene Probe des betreffenden Materials in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von ganz wenig Oxalsäure unter Erwärmen auf, filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser, falls ein unlöslicher Rückstand geblieben sein sollte, und verdampft nach Zusatz von Schwefelsäure, bis dieselbe abzurauchen beginnt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, das Bleisulfat in bekannter Weise abfiltrirt und gewogen, das Filtrat aber getheilt und in der einen Hälfte auf Kupferoxyd, in der anderen auf Eisenoxyd geprüft. Der beim Auflösen in Salpetersäure gebliebene Rückstand kann, wenn seine Menge bedeutend ist, nach Aufschliessung mit Soda weiter untersucht werden.

Die Ermittelung vorhandener Sulfate erfolgt durch Auskochen einer Probe mit Sodalösung und Filtriren; man findet dann die Schwefelsäure gebunden an Natron im Filtrate, die Basen im abfiltrirten Rückstande.

Die Prüfung des Calciumplumbates kann in folgender Weise vorgenommen werden: Man löst in Salpetersäure eventuell unter Zusatz von Oxalsäure, befreit die Lösung durch Abdampfen von dem Ueberschuss der Säure und leitet in die entsprechend verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen Blei von Kupfer in bekannter Weise getrennt, im Filtrate nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs Kalk und das etwa vorhandene Eisenoxyd durch Ammoniak und oxalsaures Ammon abgeschieden, abfiltrirt, zusammen geglüht, gewogen und sodann durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Aetzammoniak das Eisenoxyd vom Kalk getrennt.

6. ***Anderweitige Oxyde und Zuschläge.*** Als solche finden Zinkoxyd, Baryt, Flussspath, Glasscherben Verwendung.

Zinkoxyd und Baryt. Diese beiden Oxyde finden gegenwärtig häufiger und in grösseren Mengen als früher in der Glasindustrie Verwendung, insbesondere zur Erzeugung mancher Schott'schen Glassorten, wie des Jenaer Thermometerglases und anderer. Baryt wird auch anstatt des Bleioxydes verwendet, da sich Barytgläser ebenfalls durch lebhaften Glanz und hohes specifisches Gewicht auszeichnen. Zinkoxyd wird als Zinkweiss, Baryt in Form von Witherit oder Schwerspath dem Glasgemenge zugesetzt und wird auch bei diesen Materialien ein möglichst geringer Eisengehalt gefordert; die Ermittelung desselben erfolgt in bekannter Weise.

Flussspath. Er dient als Zuschlag bei der Grünglasfabrikation. um die Glasmasse flüssiger zu machen, wird aber andererseits auch als Trübungsmittel zur Erzeugung des sogenannten Spathglases benutzt. Für den letzteren Zweck muss er möglichst eisenfrei sein.

Die Untersuchung des Flussspathes erstreckt sich auf die Bestimmung des Fluor- und Eisengehaltes. Die Menge des Fluors bestimmt man, indem man eine Probe des feingeriebenen Materials mit der gleichen Menge reiner Kieselsäure mischt, in einem Kolben mit englischer Schwefelsäure versetzt, gelinde erwärmt und den durch das entweichende Siliciumfluorid entstehenden Gewichtsverlust bestimmt. Genauer kann die Fluorbestimmung mittels des Hempel'schen Fluorometers[1]) vorgenommen werden, bei welchem das entwickelte Siliciumfluorid volumetrisch gemessen wird. Sollte der Flussspath beim Uebergiessen mit Säuren Kohlensäure entwickeln, dann müsste die Menge derselben in einer besonderen Probe bestimmt und bei der Fluorbestimmung berücksichtigt werden.

Zur Ermittelung des Eisengehaltes wird eine Probe mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung des Fluorcalciums, d. h. solange noch Fluorwasserstoff entweicht, erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und nach Reduktion mittels Zink das Eisen durch Chamäleonlösung titrirt.

Glasscherben. Die bei der Verarbeitung der Glasmasse sich ergebenden Abfälle bilden ein werthvolles Zusatzmaterial zum Glasgemenge, durch welches eine bedeutende Materialersparniss erzielt wird. Werden in einer Hütte verschiedene Glassorten verarbeitet, so ist eine strenge Scheidung der Abfälle erforderlich. Zur Herstellung von grünem oder braunem Flaschenglas benutzt man als Zusatz auch die von Händlern zusammengekauften Glasbruchstücke verschiedener Zusammensetzung, die dann meist nur nach ihrer Farbe sortirt werden.

7. ***Entfärbungsmittel.*** Die Verunreinigung der Rohmaterialien durch Eisenoxyd, Sulfide und organische Substanzen bewirkt, dass die Glasmasse selbst bei Verwendung möglichst reinster Materialien stets einen mehr oder weniger deutlichen Farbton besitzt. Man beseitigt denselben dadurch, dass man der Glasmasse während des Schmelzens Stoffe zusetzt, welche durch oxydirende Wirkung auf die färbenden Stoffe oder durch Farbenkompensation oder in beiderlei Weise eine Entfärbung bewirken. Die wichtigsten Entfärbungsmittel sind: Braunstein, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Selen und selenigsaures Natron, arsenige Säure, Salpeter und komprimirter Sauerstoff.

[1]) Beschrieben in Hempel's Gasanalytische Methoden, 1890, S. 312. Vgl. eine neue Methode von Hempel, Zschr. anorg. Ch. **20**, 1.

Braunstein. Der Braunstein, das am häufigsten angewandte Entfärbungsmittel, wirkt zum Theil oxydirend auf in der Glasmasse vorhandene Sulfide und Kohle, zum Theile vermöge des rothvioletten Farbtones, den er der Glasmasse ertheilt, kompensirend auf die durch das Eisenoxydul erzeugte grünliche Färbung. Die Menge, in der er angewendet wird, beträgt meist weniger als 0,05 % der Glasmasse, in manchen, besonders antiken Gläsern findet man bisweilen aber auch bis ½% Manganoxydul.

Braunstein ist um so besser zur Entfärbung geeignet, je reicher er an Manganhyperoxyd ist und je geringere Mengen von Eisenoxyd und Gangart er enthält. Bezüglich der Prüfung siehe Artikel Chlor (S. 421 ff.).

Nickeloxyd und Kobaltoxyd. Diese beiden Oxyde wirken dadurch entfärbend, dass sie die Glasmasse violett, beziehungsweise bläulich färben und dadurch die grünliche Eisenoxydulfärbung aufheben. Ersteres wird als schwarzes Nickeloxyd oder als grünes Hydrat, letzteres in Form von schwarzem Kobaltoxyd, von kohlensaurem oder phosphorsaurem Kobaltoxydul verwendet.

Selen und selenigsaures Natron werden in neuester Zeit als Entfärbungsmittel, hauptsächlich aber zum Färben von Glas verwendet, weshalb sie unter den Färbemitteln näher beschrieben sind.

Arsenik und Salpeter. Dieselben wirken durch Sauerstoffabgabe oxydirend auf die färbenden Bestandtheile der Glasmasse, wodurch die Kohle verbrennt und die Sulfide in Sulfate verwandelt werden, die in die Galle gehen; gleichzeitig wird die grüne, durch das Eisenoxydulsilikat bewirkte Färbung in eine weniger sichtbare hellgelbe der Eisenoxydsilikate verwandelt.

Komprimirter Sauerstoff wird in neuester Zeit zur Entfärbung der Glasmassen benutzt, indem man während des Schmelzens einen Sauerstoffstrom durch die Glasmasse leitet und dadurch eine Oxydation und gleichzeitige Mischung derselben bewirkt.

8. ***Färbemittel.*** Die Anzahl der Stoffe, welche man zur Glasfärbung benützen kann, ist eine ausserordentlich grosse. In ausgedehntem Maasse werden, abgesehen von den zur Trübung des Glases dienenden Stoffen, die Oxyde des Eisens, Kupfers, Kobalts, Chroms, Mangans, Nickels, Urans, Antimons, die Verbindungen des Silbers, Goldes und Selens, das Kadmiumsulfid und verschiedene organische Stoffe benutzt, während die färbenden Eigenschaften verschiedener Sulfide, sowie die Wolfram- und Molybdänverbindungen noch wenig Anwendung gefunden haben. Bei vielen Färbemitteln ist einePrüfung auf ihren Gehalt an eigentlich färbender Substanz oder auf ihre Reinheit unerlässlich. Da dieselbe nach bekannten analytischen Methoden durchgeführt wird, soll im Nachfolgenden nur auf jene Momente aufmerksam

gemacht werden, welche bei der Untersuchung besonders zu beachten sind.

Eisenverbindungen. Dieselben geben in Glassätzen grüne bis weingelbe Färbungen; man benutzt natürliches und künstlich hergestelltes Eisenoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat, Ocker, Eisenkarbonat, seltener gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkies, bei denen offenbar auch der Kohlenstoff, beziehungsweise der Schwefel färbend wirken. Bei der Prüfung der künstlich erzeugten Eisenverbindungen ist eine Verunreinigung durch Sulfate oder Chloride, bei der Untersuchung der natürlichen der Eisengehalt und die Menge der vorhandenen Gangart zu berücksichtigen.

Manganverbindungen. Diese erzeugen in Gläsern weinrothe, violette bis schwarze, mit Eisenoxyd zusammen braune Färbungen und verwendet man zumeist Braunstein, seltener künstlich erzeugtes Manganoxyd oder kohlensaures Manganoxydul. Bezüglich der Untersuchung dieser Materialien gilt das bei den Entfärbungsmitteln Angeführte.

Kupferverbindungen. Durch diese Verbindungen ist man im Stande, blaugrüne und rothe Gläser zu erzeugen; man benutzt dazu meist Kupferoxyd und Kupferoxydul, seltener und in unzweckmässiger Weise auch Kupfervitriol. Von grossem Einfluss auf die Schönheit der blaugrünen Farbe ist ein Eisengehalt dieser Verbindungen, auf den bei der Prüfung Rücksicht zu nehmen ist.

Kobaltverbindungen. Sie liefern je nach der Zusammensetzung des Glassatzes und der angewandten Menge himmel- bis dunkelblaue Färbungen; man benutzt zumeist Kobaltoxyd und kohlensaures Kobaltoxydul, seltener phosphorsaures oder arsensaures Kobaltoxydul, Zaffer und Smalte. Ein grösserer Nickel- oder Eisengehalt der Kobaltverbindungen kann die Färbung unvortheilhaft beeinflussen.

Chromverbindungen. Je nach der Zusammensetzung des Glases erhält man durch Chromverbindungen gelbe bis grüne Färbungen und werden für diesen Zweck Chromoxyd, Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Baryum-, Blei-, Eisen-, Silber- und Zinkchromat verwendet. Chromoxyd, sowie die durch Fällung erzeugten Chromate sind nicht selten durch Alkali-Sulfate oder -Chloride verunreinigt, was bei der Verwendung zu beachten ist.

Nickelverbindungen. Das Nickeloxyd, Nickeloxydul und Nickeloxydulhydrat werden nur selten zum Färben, häufiger zum Entfärben des Glases verwendet, da sie der Glasmasse nur unansehnliche röthlichbraune bis grünbraune Farbtöne ertheilen.

Uranverbindungen. Bleigläser erhalten durch Uranverbindungen eine licht- oder dunkelgelbe, bleifreie Gläser eine gelbgrüne, bisweilen

fluorescirende Farbe. Die meist verwendete Uranverbindung ist das Urangelb (Uranoxydnatron), seltener benutzt man Uranoxyd oder Uranoxyduloxyd.

Antimonverbindungen. Antimonoxyd kann nur bei bleireichen Gläsern als Färbemittel Verwendung finden, dem es sowohl in Form von Oxyd, Sulfid oder Antimonglas (ein geschmolzenes, glasähnliches Gemenge von Oxyd und Sulfid) eine gelbe Farbe ertheilt. Bleifreie Gläser werden durch Antimonoxyd nicht gefärbt, doch ertheilt schon ein geringer Zusatz von Antimonmetall zum Gemenge dem Glase einen erhöhten Glanz, weshalb es zu diesem Zwecke häufig Anwendung findet.

Silberverbindungen. Das Silber besitzt ein ausserordentlich grosses Färbevermögen, und benutzt man sowohl Silberoxyd, kohlensaures Silber, Silbernitrat, chromsaures Silber und Schwefelsilber zur Herstellung gelber Gläser.

Goldverbindungen. Gold färbt Glas je nach der angewandten Menge rosa- bis rubinroth und besitzt, wie Silber, eine sehr grosse Färbekraft; es wird dem Glasgemenge zumeist in Form von Goldchlorid, seltener als Goldpurpur einverleibt.

Selenverbindungen. Selen und Salze der selenigen Säure, besonders selenigsaures Natrium und Calcium haben in neuester Zeit ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung rosarother Gläser gefunden; letztere werden dem Glassatze in Verbindung mit Arsenik zugesetzt.

Kadmiumsulfid. Von den Kadmiumverbindungen färbt nur das Schwefelkadmium das Glas intensiv gelb.

Organische Stoffe. Aus Erlen-, Pappel- und Birkenholz erzeugte Holzkohle, Graphit und Anthracit finden schon seit langer Zeit zum Gelbfärben von Glas Anwendung. Die röthliche oder goldgelbe Färbung, welche das Glas durch diese Stoffe erhält, rührt jedoch nicht von den Materialien selbst her, sie ist vielmehr auf die färbende Kraft von Sulfiden zurückzuführen, welche durch die reducirende Wirkung der organischen Stoffe auf die im Glasgemenge befindlichen Sulfate entstehen.

Trübungsmittel. Zur Erzeugung weisser, mehr oder weniger getrübter Gläser benutzt man in der Glasfabrikation eine grosse Anzahl von Stoffen. Die wichtigsten derselben sind Zinnoxyd, Arsenik, Kryolith, Flussspath, Fluoraluminium, Fluornatrium zusammen mit Feldspath oder Kaolin, Knochenasche, Guano und Federweiss. Bisweilen benutzt man auch Materialien, die im Handel als Milchglaskomposition, Kryolithersatz u. s. w. bezeichnet werden und aus Mischungen der angeführten Stoffe bestehen.

Zinnoxyd findet in der Glasindustrie weniger Anwendung als Arsenik, der bei der Erzeugung leichtschmelzbarer Emailgläser als Trübungsmtitel verwendet wird.

Knochenasche und der phosphorsäurereiche Baker-Guano dienen zur Herstellung des Bein- oder Knochenglases und wirken trübend in Folge ihres Gehaltes an phosphorsaurem Kalk. Die Untersuchung der beiden Stoffe wird nach dem im Kapitel „Handelsdünger" (Bd. II) angegebenen Verfahren vorgenommen, wobei auf die Ermittlung eines schädlich wirkenden Eisengehaltes Rücksicht zu nehmen ist.

Der Kryolith bewirkt durch seinen Fluor- und Aluminiumgehalt eine Trübung der Glasmasse; wegen seines hohen Preises wird er in neuester Zeit häufig durch Mischungen von Fluornatrium mit Feldspath, Kaolin oder Thonerde, oder durch Aluminiumfluorid ersetzt. Das mit Kryolith erzeugte Glas führt den Namen Opalglas. Die Ermittlung des Fluorgehalts im Kryolith erfolgt nach dem beim Flussspath angegebenen Verfahren, die Bestimmung der Thonerde, des Eisenoxyds und Natrons durch Aufschliessen mittels Schwefelsäure (vgl. auch S. 548 ff.). Der Flussspath wird unter gleichzeitigem Zusatz von Feldspath oder Kaolin zur Erzeugung des sogenannten Spathglases benutzt, wozu nur die eisenfreien Sorten tauglich sind. Seine Prüfung wurde bereits angegeben.

II. Zusammensetzung und Prüfung des Glases.

A. Zusammensetzung des Glases.

Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Gläser lässt ersehen, dass von einer einheitlichen Formel für Glas nicht die Rede sein kann. Immerhin lassen sich aber beim Vergleich der Analysen von Gläsern ähnlicher Zusammensetzung gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen. Der schon von Berzelius ausgesprochene Lehrsatz, dass das dem Wasser und den Säuren Widerstand leistende Glas ein Doppelsilikat zweier verschiedener Basen, ein Alkali und ein Oxyd der Erd- oder Schwermetalle nebeneinander enthaltend, sei, hat seit den neueren Arbeiten Schott's in Jena allerdings nur mehr beschränkte Geltung. Dieselben haben ergeben, dass die Gegenwart von Alkali im Glase nicht unbedingt nöthig ist, dass vielmehr dieses kräftig wirkende Schmelzmittel durch die Einführung von Borsäure zu ersetzen sei. Nach den Bestandtheilen des Glases lassen sich zwei Hauptklassen unterscheiden: 1. Bleifreie Gläser, 2. Bleigläser.

Die bleifreien Gläser zeigen nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt sind, Unterschiede in der Zusammensetzung und lassen sich in Alkalikalkgläser, thonerdehaltige Gläser und Borosilikatgläser eintheilen.

Alkalikalkgläser. Dieselben sind entweder Natrongläser, Kali-

gläser oder Kali-Natrongläser; das Verhältniss der Basen zur Kieselsäure, wie dasjenige der Alkalien zum Kalk ist grossen Schwankungen unterworfen. Die besten Kalkgläser, sogenannte Normalgläser, sind Trisilikate und entsprechen der Formel 1 K_2O (Na_2O) : 1 CaO : 6 SiO_2. Da Glas von dieser Zusammensetzung aber sehr schwer verarbeitbar ist, so entsprechen die im Handel vorkommenden Kalkgläser insofern nicht der obigen Formel, als dieselben bei dem Verhältnisse von 1 CaO : 1 K_2O weniger als 6 SiO_2, z. B. nur 4·5—5 SiO_2 enthalten, oder bei einer Vermehrung des Alkaligehaltes auch eine grössere Menge Kieselsäure besitzen z. B. 1 CaO : 1,5 Na_2O : 8,1 SiO_2. Dieser Ausgleich ist jedoch nur innerhalb gewisser Grenzen möglich, weil bei bedeutenden Abweichungen von der Normalformel fehlerhaftes, d. h. leicht zersetzbares Glas entsteht. Die Art des Alkalis ist für die Eigenschaften des Glases nicht gleichgiltig; Kali liefert farbloses, strengflüssiges, glänzendes Glas (Kalikrystall), Natrongläser zeigen stets einen grünlichen Farbstich. Weber[1]) hat die gleichzeitige Anwesenheit von Kali und Natron als Ursache der Depressionserscheinungen bei Thermometern, d. h. der vorübergehenden Erweiterung der Quecksilberröhre in Folge der Erwärmung erkannt. Ein erheblicher Ersatz des Kalkes durch Magnesia fördert die Neigung zum Entglasen, während ein geringer Thonerdegehalt demselben entgegenwirkt.

Thonerde-Kalkgläser. Die Zusammensetzung dieser Gläser, welche zur Erzeugung grüner und brauner Flaschen dienen, weicht wesentlich von der reiner Kalkgläser ab. Da die Thonerde im Glase die Stelle einer Säure einnimmt[2]), so ist das Verhältniss der Basen zur Kieselsäure nicht 1 : 3, sondern zumeist 1 : 1,8; andererseits haben diese Gläser einen höheren Kalkgehalt, der zum Blankschmelzen erforderlich ist.

Borosilikatgläser. Diese Gläser besitzen in Folge ihres Borsäuregehaltes nur wenig oder gar kein Alkali und zeichnen sich durch eine geringe Ausdehnung aus. Schott & Genossen in Jena erzeugen derartige Gläser, in denen der Kalkgehalt ganz oder theilweise durch andere Metalloxyde, wie BaO, MgO, ZnO, Sb_2O_3 ersetzt ist, zur Herstellung von Thermometern, Lampencylindern, chemischen Geräthen u. s. w.[3])

Bleigläser. Die Bleigläser sind wie die Kalkgläser zusammengesetzt, doch ist der Kalk ganz oder theilweise durch Bleioxyd ersetzt. Die kalkfreien heissen Bleikrystall-, die kalkhaltigen Halbkrystallgläser. Sie sind umso weicher und leichter zersetzbar, je grösser ihr Bleigehalt ist.

[1]) Sprechsaal **1888**, 242.

[2]) Frank, Dingler's polyt. Journal, **273**, 91.

[3]) Zeitschrift für Instrumentenkunde, **1891**, 331. Verhdl. des Vereins z. Bef. d. Gewerbefleisses, **1893**, 161.

B. Prüfung des Glases auf Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und chemische Agentien.

Das Verwittern der Gläser und ihre grössere oder geringere Angreifbarkeit durch Wasser sind nach den Untersuchungen R. Weber's und F. Förster's ihrem Wesen nach als gleichartige Vorgänge zu betrachten; beide sind Folgen der zersetzenden Wirkung, welche Wasser auf die Glassubstanz ausübt.

Die Verwitterung besteht in einer Veränderung der Glasoberfläche, hervorgerufen durch die Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfes; es entstehen dadurch alkalische Zersetzungsprodukte, aus denen durch weitere Einwirkung der Kohlensäure Alkalikarbonate gebildet werden, die als Auswitterungen auf dem Glase erscheinen. Die Verwitterung ist um so bedeutender, je mehr ein Glas vom Wasser angegriffen wird.

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Angreifbarkeit durch Wasser sind von O. Schott[1]), Stas[2]), Kohlrausch[3]), R. Weber[4]) und E. Sauer[5]) und besonders von Mylius und Förster[6]) ausführliche Studien gemacht worden, aus denen sich ergiebt, dass heisses Wasser ungleich stärker einwirkt als kaltes, dass bei derselben Temperatur kalkarme Natrongläser weniger leicht angegriffen werden als Kaligläser analoger Zusammensetzung, dass aber mit steigendem Kalkgehalt dieser Unterschied mehr und mehr verschwindet. Das Verhältniss zwischen Kalk und Alkali soll bei widerstandsfähigen Gläsern nach R. Weber 1 CaO : 1,3—1,5 K_2O (Na_2O) betragen und dabei mindestens so viel Kieselsäure vorhanden sein, dass ein Trisilikat vorliegt, was sich durch die Formel 1 $\overset{II}{R}O$: 1,3—1,5 $\overset{I}{R_2}O$: 6 SiO_2 ausdrücken lässt. Förster und Mylius stellen als Verhältniss für die widerstandsfähigsten Gläser die Formel 1 CaO : 1·1 K_2O (Na_2O) : 7 SiO_2 fest. Bleigläser sind gegen reines Wasser widerstandsfähiger als Kalkgläser, während sie durch Alkalien und Säuren leicht angegriffen werden.

Die Wirkung der Säuren, Alkalien und anderer chemischen Agentien auf Glas ist von Weber und E. Sauer[7]) und in sehr eingehender Weise

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde, **9**, 81.

[2]) Fresenius, Zeitschrift, VII, 165.

[3]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, **1891**, XXIV, 3574; Annalen d. Phys. u. Chemie, N.-F. **44**, 557.

[4]) Annalen d. Phys. u. Chemie, N.-F. **4**, 431. — Sprechsaal **1891**, 14. — Zeitschrift für angewandte Chemie **1891**, 662.

[5]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, **25**, 70 u. 814.

[6]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, XXII, 1092.

[7]) Berichte d Deutsch. chem. Gesellschaft, XXV, 70 u. 1814.

von F. Förster[1]) untersucht worden. Es hat sich daraus die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass Säuren im Allgemeinen weniger stark auf Glas einwirken als Wasser und dass koncentrirte Säuren eine schwächere Wirkung ausüben als verdünnte, so dass bei den letzteren wohl die stärkere Einwirkung dem vorhandenen Wasser zuzuschreiben ist. Die von den Gläsern an Wasser abgegebenen Substanzmengen bilden demnach auch einen Maassstab für die Beurtheilung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren.

Alkalien wirken weit stärker auf Glas ein wie Wasser, doch bedingt der Unterschied in der Zusammensetzung der Glassorten keine grosse Verschiedenheit in der Angreifbarkeit; am widerstandsfähigsten haben sich gegen Alkalien thonerdehaltige Alkalikalkgläser erwiesen.

Die Stärke der Einwirkung von kochendem Wasser und chemischen Agentien auf Glas und der Zusammenhang zwischen Angreifbarkeit und Zusammensetzung geht aus folgenden, von R. Weber herrührenden Tabellen hervor:

Glassorten		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von kochendem Wasser, 5 Stdn.	Abnahme eines 100 cem.-Kolben in Milligrammen.	62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsäure, 25 Proc., 3 Stdn.		—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stdn.		85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stdn.		—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Natron: 2 Proc., 3 Std.		—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlens. Natron 2 Proc., 3 Stdn.		283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25
Kali		23	19½	16½	10½	8½	8½	8	8	7½	7
Baryt		14	10½	8½	6	5½	5	5	5	5	4½
Analysen:											
SiO_2 . . .		76·22	74·09	76·39	68·56	74·48	74·69	66·75	74·12	77·07	74·40
Al_2O_3 . . .		—	0·40	0·50	1·85	0·50	0·45	1·31	0·50	0·30	0·70
CaO . . .		4·27	5·85	5·50	7·60	7·15	7·85	13·37	8·55	8·10	8·85
K_2O . . .		—	7·32	4·94	2·24	6·64	8·64	15·50	4·86	3·75	4·40
Na_2O . . .		19·51	12·24	12·67	19·75	11·23	8·37	3·07	11·97	10·78	11·65
		100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Molekülverhältnisse:											
$SiO_2 : CaO : \begin{cases} Na_2O \\ K_2O \end{cases}$		17 : 1 : 4	11 : 1 : 2·6	12·7 : 1 : 2	10 : 1 : 3	9 : 1 : 2	8·8 : 1 : 1·6	45 : 1·0 : 80	8 : 1 : 1 : 6	8·8 : 1 : 1·5	8 : 1 : 1·5

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, XXVI, 2915, Fresenius, Zeitschrift, XXXIII, 299.

Mylius und Förster[1]) sind auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse gelangt, dass eine Beurtheilung von Glasgefässen zu chemischen Zwecken auf Grund ihrer Zusammensetzung deshalb unmöglich ist, weil dieselben verschiedenen Typen angehören können, die sich mit einander nicht vergleichen lassen wie Silikat-, Borat-, Alkalikalk-, Thonerde- und Bleigläser. Es ist dies nur auf Grund vergleichender Prüfungen möglich und F. Förster[2]) hat deshalb verschiedene Gläser, die sich bei früheren Versuchen schon als hervorragend gut erwiesen hatten, bezüglich ihres ganzen chemischen Verhaltens untersucht.

Die nachfolgenden Tabellen geben eine Uebersicht über die erhaltenen Resultate. Uebersicht I enthält die chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser, Uebersicht II giebt die Untersuchungsresultate an.

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, giebt es kein Glas, welches sich gegenüber jeder Art chemischer Einwirkung als vollkommen gutes Glas erweist.

Als besonders widerstandsfähig gegen kaltes Wasser haben sich die Gläser 1 bis 9, darunter das Stas'sche Glas No. 4, gegen heisse Säuren die kalkreichen, alkaliarmen Gläser 3, 4 und 5 erwiesen.

Uebersicht I.

Nummer des Glases	K_2O	Na_2O	CaO	ZnO	MnO	Al_2O_3 ($+Fe_2O_3$)	SiO_2	B_2O_3	I II $R_2O : RO : SiO_2$	Zahl der Alkalimoleküle in 100 Mol.
1	—	11·0	—	—	0·05	5·0	71·95	12·0	—	10·8
2	—	9·8	7·0	5·0	0·3	3·5	74·4	—	0·84 : 1 : 6·59	10·0
3	5·8	7·6	10·4	—	—	0·3	75·9	—	0·99 : 1 : 6·81	11·2
4	6·6	6·7	9·5	—	—	0·6	76·6	—	1·05 : 1 : 7·52	11·0
5	6·2	6·4	10·0	—	0·2	0·4	76·8	—	0·95 : 1 : 7·16	10·4
6	7·0	8·3	8·1	—	—	0·3	76·3	—	1·44 : 1 : 8·80	12·7
7	11·8	4·9	7·6	—	0·1	0·5	75·1	—	1·50 : 1 : 9 24	12·8
8	4·3	10·0	7·8	—	—	0·3	77·6	—	1·48 : 1 : 9·28	12·6
9	4·6	10·1	7·7	—	—	0·4	77·2	—	1·54 : 1 : 9·36	13·0
10	—	14·0	7·0	7·0	—	2·5	67·5	2·0	1·06 : 1 : 5·41	14·0
11	0·6	14·3	11·2	—	0·4	2·9	70·6	—	1·18 : 1 : 5·88	14·6
12	14·0	1·0	5·8	—	0·1	0·2	78·9	—	1·59 : 1 : 12·7	10·4
13	1·8	12·9	11·0	—	—	1·3	73·0	—	1·16 : 1 : 6·20	13·8
15	9·7	9·0	6·8	—	Spur	0·4	74·1	—	2·04 : 1 : 10·17	15·4
16	6·7	13·7	7·2	—	0·3	3·2	68·9	—	2·27 : 1 : 8·91	18·6
17	12·7	—	—	PbO 30·0	—	—	57·3	—	1·00 : 1 : 7·10	11·0

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXXI, 241.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXXIII, 381.

Uebersicht II.

Laufende Nummer	Nähere Bezeichnung der Gläser	Alkaliabgabe an Wasser, ausgedrückt in Tausendstel Milligramm Na_2O in		Verhältniss der an kaltes und heisses Wasser abgegebenen Alkalimengen	Gewichtsabgabe an doppeltnormale Alkalilösungen in 3 Stunden bei 100° in Milligrammen an		Bei 4stündiger Behandlung mit Wasser von 190° wurden an dieses abgegeben in Milligrammen			Anzahl der Molekülle SiO_2, welche auf 1 Molekül Alkali in Wasser von 190° übergingen
		8 Tagen bei 20°	3 Stund. bei 80°		Natronlauge	Sodalösung	im Ganzen	an Alkalien	Menge Na_2O, welche den gelösten Alkalien entspricht	
1	Kalkfreies Natronborosilikat	2·5	2·7	1·1	67·3	23·5	23·7	3·5	3·5	6·0
2	Natronarmes, thonerdehaltiges Zinkkalkglas	2·1	6·3	3·0	39·7	17·6	—	—	—	—
3	Kalkreiches, alkaliarmes Glas	10·7	28·4	2·65	35·4	—	—	—	—	—
4	desgl.	8·9	28·2	3·17	37·5	59·5	17·2	5·6	4·6	2·65
5	desgl.	13·1	26·8	2·05	—	—	—	—	—	—
6	Gutes Kalkalkaliglas	14·0	56	4·00	39·8	76·9	—	—	—	—
7	desgl.	14·5	45	3·10	37·7	79·2	51·3	15·4	11·1	3·35
8	desgl.	14·9	50	3·40	38·5	73·0	—	—	—	—
9	desgl.	17·8	66	3·72	42·4	79·4	67	16·4	14·7	3·57
10	Zinkoxyd und Thonerde enthaltendes Kalknatronglas	16·6	65	3·91	46·5	23·0	34	6·4	6·4	4·42
11	Kalkreiches, thonerdehaltiges Natronglas	27	98	3·63	31·3	40·7	?	7·3	7·3	—
12	Kalkarmes, gutes Kaliglas	—	—	—	—	—	63	16·2	10·7	4·5
13	Kalkreiches Natronglas	—	—	—	—	—	37	8·3	8·3	3·6
15	Alkalireicheres Glas	32	217	6·78	—	—	—	—	—	—
16	Alkalireiches thonerdehaltiges Natronglas	77	654	8·50	46	45	126	61	52	1·3
17	Bleikrystallglas	74	350	4·73	58	51	—	—	—	—

Mylius und Förster[1]) sind auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse gelangt, dass eine Beurtheilung von Gläsern, die wenigstens angegriffen, mischen Zwecken auf Grund ihrer Zusammensetzung nicht möglich ist, weil dieselben verschiedenen Typen angehören, die einander nicht vergleichen lassen wie Silikate 1 am widerstandsfähigsten, erde- und Bleigläser. Es ist dies nur für Dampfkesseln geeignet. fungen möglich und F. Förster[2]) hat gebrauche in Betracht kommenden sich bei früheren Versuchen schon werden, sind das Stas'sche Glas[1]) bezüglich ihres ganzen chemischen Laboratorium in Jena in den Handel

Die nachfolgenden Ta[illegible]er Gerätheglas, welches nach dem Urtheil haltenen Resultate. Ueb[illegible]hlrausch[3]) hinsichtlich seines Verhaltens setzung der untersuchter[illegible]s'sche Glas übertrifft und sich ausserdem resultate an. [illegible]gen plötzliche Temperaturwechsel auszeichnet.

Wie aus den [illegible]der Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigsich gegenüber j[illegible]gegen Wasser und chemische Agentien sind eine Glas erweist. [illegible]n angewendet worden.

Als be[illegible]her Weise festgestellt werden, ob ein Glas als gutes die Gläs[illegible]in Bezug auf Widerstandsfähigkeit zu bezeichnen ist, so Säuren [illegible]R. Weber herrührende Salzsäureprobe rasch zum Ziele. [illegible]Wasser und sodann mit Alkohol gesäuberte Probestück wird [illegible]rauchender Salzsäure während 24 Stunden ausgesetzt; die [illegible]befindet sich über einer mit einer Glocke bedeckten Schale, welche die Salzsäure enthält. Auf dem Schalenrande liegen Glasstäbauf denen die Probe ruht. Nach vollendeter Einwirkung lässt man den feuchten Säurehauch in einem staubfreien Raum abdunsten. Je nach der Beschaffenheit des Glases zeigt sich nun bei mangelhaften Gläsern ein starker Beschlag, ein geringerer bei den besseren und nur ein zarter Hauch bei den guten, der bei den besten Sorten fast ganz verschwindet.

Eine für Glasgefässe sehr geeignete, qualitative Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Wasser wurde von Mylius[4]) angegeben. Die Glasgefässe werden zuerst sorgfältig mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether ausgespült und noch vor dem Abdunsten desselben mit einer Eosinlösung behandelt, die man erzeugt, indem man käuflichen Aether durch Schütteln mit Wasser sättigt und in je 100 ccm der Flüssigkeit 0,1 g Jodeosin löst. Man lässt die Lösung 24 Stunden

---

[1]) Von der Firma E. Leybold in Kölln erzeugt.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXXIII, 396.

[3]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXXIV, 592.

[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, **22**, 310; Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. XXX, 247.

spült nach dem Entfernen derselben mit Aether ab. Je
fbarkeit ist nun die Oberfläche mit einer mehr oder
efärbten Schicht bekleidet, die bei sehr schlechten
rystallinisch aussieht.

e Untersuchung der Resistenz einer bestimmten
chsten nach dem von R. Weber und E. Sauer[1])
usgeführt. Man wählt hierzu von den zu ver-
sse aus, deren Inhalt bezw. Innenfläche sich
oder berechnen lässt, reinigt dieselben durch
n mit destillirtem Wasser und Alkohol, trocknet
d ermittelt ihr Gewicht. Hierauf füllt man die-
viel destillirtem Wasser, dass in allen Gefässen eine mög-
ne Fläche von demselben bespült wird, und notirt den Flüssig-
nd. Man erhitzt nun auf einem Sandbade oder einer Asbest-
erlage zum Sieden, wobei man Sorge trägt, dass alle zu prüfenden Gefässe möglichst gleichmässig erhitzt werden und dass die verdampfende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch Nachfüllen ersetzt wird. Nach 3 bis 5 Stunden unterbricht man das Kochen, entleert die Gefässe, bestimmt nach völligem Trocknen und Erkalten den Gewichtsverlust und berechnet denselben zum Vergleich auf 100 qcm Oberfläche. Soll die Einwirkung nicht bei Siedehitze geprüft werden, so erhitzt man die mit Wasser gefüllten Glasgefässe in einem Paraffin- oder Luftbade, das man sorgsam auf der bestimmten Temperatur erhält. Obgleich nach diesem Verfahren bei Verwendung von in Glasgefässen aufbewahrtem und daher etwas alkalihaltigem destillirten Wassers keine absolut genauen Zahlenwerthe erhalten werden, so liefert es doch brauchbare Vergleichszahlen und hat ausserdem den Vortheil rascher und leichter Ausführbarkeit. Die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen lässt sich in gleicher Weise ermitteln.

Förster und Mylius[2]) ermitteln die Grösse der Angreifbarkeit der Gläser durch Wasser, indem sie die Gefässe zunächst 3 Tage mit völlig reinem, sogenannten „neutralen“ Wasser von 20° C. behufs Entfernung einer allfälligen Verwitterungsschicht behandeln, die Lösung beseitigen, neuerlich 3 Tage mit neutralem Wasser von 20° C. behandeln und sodann die Menge der in Lösung gegangenen Alkalien mit Hilfe einer $^1/_{1000}$ normalen Jodeosinlösung kolorimetrisch bestimmen. Die Menge des gefundenen Alkalis giebt einen Maassstab für die grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit. Das Verfahren liefert sehr genaue Resultate, die Beschaffung des neutralen Wassers und der Jodeosinlösung bietet jedoch

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1892, 70.
[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. XXXI, 241.

so viel Schwierigkeiten, dass die Anwendbarkeit des Verfahrens dadurch sehr beschränkt wird.

Auch die von E. Pfeiffer und F. Kohlrausch[1]) angewandte Methode, aus der Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens, die in Folge Abgabe von Glassubstanz an das Wasser erfolgt, die Angreifbarkeit der Gläser zu bestimmen, ist für eine rasche technische Prüfung zu umständlich.

C. Analyse des Glases.

Als Bestandtheile der farblosen Glassorten und des grünen Flaschenglases kommen in Betracht: Kieselsäure, Borsäure, Thonerde, Eisenoxyd. Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Mangan- und Bleioxyd, ferner seltener Baryt, Zink- und Antimonoxyd. Bei den farbigen und getrübten Gläsern können noch Phosphorsäure, Fluor, Selen, Gold, Silber, die Oxyde des Zinns, Kupfers, Kadmiums, Arsens, Kobalts, Nickels, Chroms, Urans und Sulfide hinzutreten.

Nur in den seltensten Fällen ist man in der Lage, schon von vornherein zu wissen, welche von den angeführten Bestandtheilen in dem zu untersuchenden Glase enthalten sind; da sich das Verfahren bei der quantitativen Ermittelung der Bestandtheile aber je nach der An- oder Abwesenheit einzelner Körper verschieden gestaltet, so ist in den meisten Fällen eine vorherige qualitative Untersuchung des Glases nothwendig.

Qualitative Glasuntersuchung.

1. Ermittelung sämmtlicher Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselsäure, Borsäure und des Fluors. Man schliesst eine Probe des Glases in der später angegebenen Weise mit Flusssäure und Schwefelsäure auf und erwärmt den Abdampfrückstand mit Salzsäure und Wasser. Bei Abwesenheit von Baryt oder grösseren Mengen von Zinn- und Bleioxyd erhält man eine klare Lösung, die man nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse weiter untersucht. Ist ein Rückstand geblieben, so kann derselbe aus schwefelsaurem Blei, schwefelsaurem Baryt und Metazinnsäurehydrat bestehen; zur Trennung und Ermittelung derselben kocht man ihn zunächst mit einer koncentrirten Lösung von essigsaurem Ammon, wodurch das Bleisulfat in Lösung geht, filtrirt, kocht, wenn ein Rückstand geblieben, mit Sodalösung und trennt nach dem Abfiltriren und Auswaschen das entstandene Baryumkarbonat von dem Metazinnsäurehydrat durch Behandeln mit Salzsäure. In den erhaltenen Lösungen prüft man mittels Schwefelwasserstoff resp. mit

[1]) Wiedemann's Annalen, **44**, 239 u. 257; Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3560.

Schwefelsäure auf Blei und Baryt, den gebliebenen Rückstand aber schmilzt man zur Prüfung auf Zinn mit Soda und Schwefel, löst in Wasser und zersetzt mit Salzsäure, durch welche Schwefelzinn ausgeschieden wird.

Bei der Untersuchung rother Gläser kann der nach dem Aufschliessen gebliebene Rückstand auch Gold oder Selen enthalten, was sich durch eine violette oder ziegelrothe Färbung desselben bemerkbar macht. Da die Menge dieser Stoffe im Glase aber nur eine geringe ist, so erscheint es zweckmässig, zu ihrer Ermittelung eine grössere Menge Glas aufzuschliessen. Gold bleibt dann nach Behandlung des Rückstandes mit essigsaurem Ammon, Sodalösung und Salzsäure dem Metazinnsäurehydrat beigemengt und kann von demselben durch Behandlung mit Königswasser getrennt werden.

Zum Nachweis von Selen erwärmt man in einer Platinschale ungefähr 5 g Glas mit Flusssäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung und bis die Flusssäure abgedampft ist. Den gebliebenen, röthlich gefärbten Rückstand befeuchtet man mit koncentrirter Salpetersäure, verdampft zur Trockene, weicht die Masse mit wenig Wasser auf, filtrirt in ein Porzellanschälchen, setzt Salzsäure in nicht zu geringer Menge und sodann Zinnchlorürlösung zu. Bei Anwesenheit von Selen entsteht sofort eine ziegelrothe Färbung oder ein deutlicher Niederschlag von Selen.

Soll rasch geprüft werden, ob das vorliegende Glas bleihaltig ist, so schliesst man eine Probe mit Flusssäure und Salpetersäure auf, verdampft zur Trockene, löst in wenig Salpetersäure und unter reichlichem Zusatz von Wasser auf und leitet in die stark verdünnte und wenn nöthig filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff.

Eine andere, in der Hand des Geübten sehr rasch zum Ziele führende Methode besteht darin, dass man ein kleines Stück des fraglichen Glases durch 1—2 Minuten in der Oxydationsflamme des Löthrohres erhitzt. Bleigläser zeigen dann eine mehr oder weniger deutlich geschwärzte, in Regenbogenfarben schillernde Oberfläche.

2. Prüfung auf Kieselsäure, Borsäure und Fluor. Eine Prüfung auf Kieselsäure ist wohl nur in den seltensten Fällen nothwendig; sie wird in diesem Falle so, wie später bei der quantitativen Analyse angegeben, ausgeführt.

Zur Ermittlung der Borsäure kann die vom Verfasser ausgearbeitete und erprobte Methode bestens empfohlen werden. Man giesst in eine Platinschale etwas Flusssäure, bringt unter Umrühren mit einem Platindrahte etwa $^1/_2$—1 g des feingeriebenen Glases dazu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Nach dem Erkalten giebt man einige Tropfen koncentrirter Schwefelsäure dazu, rührt gut um, setzt den

Tiegel in ein Drahtdreieck, legt den Deckel des Tiegels so auf, dass ein schmaler Spalt bleibt, und erhitzt nun den Tiegelinhalt vorsichtig mit Hilfe eines Bunsenbrenners mit rosettenförmigem Aufsatz, während man gleichzeitig eine nicht leuchtende Bunsen- oder Spiritusflamme derart knapp über den Tiegel hält, dass die durch den Spalt entweichenden Dämpfe diese Flamme passiren müssen. Schon nach kurzem Erhitzen tritt bei Gegenwart von Borsäure eine mehr oder weniger lebhafte Grünfärbung der Flamme auf. Die Reaktion ist so empfindlich, dass sich selbst 0,1% B_2O_3 noch deutlich erkennen lassen.

Zum Nachweis sehr geringer Borsäuremengen in Gläsern (bis 0,01%) benutzt Verfasser die von ihm modificirte Rosenbladt'sche Methode. Man schliesst etwa 1 g des feingeriebenen Glases durch Abdampfen mit Flusssäure in einem Platintiegel auf dem Wasserbade auf, rührt den Rückstand mit koncentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und bringt denselben in ein Probirröhrchen, das mit einem doppeltdurchbohrten, zwei Röhren tragenden Kork verschlossen werden kann. Die eine Röhre aus Glas reicht bis in die Nähe des Bodens des Probirröhrchens, die zweite Röhre ist aus Porzellan[1]) und endigt unmittelbar unter dem Stopfen. Man leitet nun durch den Apparat reines Wasserstoffgas, welches man an der Oeffnung der Porzellanröhre entzündet, und erwärmt den Inhalt des Probirröhrchens vorsichtig mit einer Flamme, wodurch anfangs starkes Schäumen und Entwicklung von Fluorwasserstoff stattfindet, welcher die Wasserstoffflamme, die zweckmässig 2—3 cm lang sein soll, schwach bläulich färbt. Hat nach 1—2 Minuten das Schäumen nachgelassen, so erwärmt man etwas stärker und sieht nun nach einiger Zeit eine deutliche Grünfärbung der Wasserstoffflamme, die selbst dann noch wahrzunehmen ist, wenn nur 0,01 % B_2O_3 im Glase enthalten ist, und bei grösseren Mengen durch lange Zeit anhält.

Zum Nachweise von Fluor schmilzt man eine Probe des Glases mit der vierfachen Menge kohlensaurem Natronkali, weicht die Masse in Wasser auf, filtrirt, engt durch Eindampfen ein und lässt erkalten. Man bringt sodann die Flüssigkeit in eine Platinschale, setzt Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaktion und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist.

Nunmehr übersättigt man mit Ammoniak, filtrirt in einen Glaskolben, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalciumlösung, verschliesst den Kolben und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so bringt man denselben auf ein Filter, trocknet ihn und bringt ihn nach Zumischung von fein vertheilter Kieselsäure in ein kleines Glaskölbchen, das man mit einem 2 Röhren tragenden Kork

[1]) Verfasser benutzte eine Röhre, wie sie zu Bestimmungen im Rose'schen Tiegel dient.

verschliesst. Man leitet nun durch die eine bis auf den Boden reichende Röhre einen langsamen Strom trockner Luft und lässt dieselbe durch das zweite, knapp unter dem Korke endigende Röhrchen austreten, das mit einem U-förmigen, an der Biegung zu einer kleinen Kugel erweiterten und wenige Tropfen Wasser enthaltenden Röhrchen verbunden ist. Erhitzt man nun das Kölbchen auf etwa 160° C., so entweicht mit dem Luftstrom Siliciumfluorid, welches dort, wo es mit dem Wasser in Berührung kommt, Flocken von Kieselsäure ausscheidet, die sich sehr deutlich wahrnehmen lassen.

Quantitative Glasanalyse.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Die Glasprobe braucht behufs vollständiger Aufschliessung nicht ausserordentlich fein gepulvert zu sein, wie vielfach irrthümlich angegeben wurde. Man verfährt in der einfachsten Weise, indem man das zu untersuchende, eventuell früher abgeschreckte Glas in einer geräumigen, glatten Porzellanschale zerstösst, den Staub durch feine Müllergaze siebt und in einer Achatschale feinreibt, bis keine Körnchen mehr wahrzunehmen sind.

In Fällen, wo es sich weniger um die genaue Ermittlung des Eisengehaltes handelt, kann die Zerkleinerung auch im sogenannten Diamantmörser aus hartem Stahl vorgenommen werden. Man erzeugt zu diesem Zwecke durch Abschrecken des Glases oder mittels eines Hammers entsprechend kleine Bruchstücke und füllt damit den Cylinder des Mörsers bis zu einem Drittel der Höhe an. Man schlägt nun kräftig auf das Pistill, wiederholt dies nach dem Aufrühren der Masse und schüttet dieselbe sodann durch ein entsprechend feines Sieb. Den gebliebenen Rückstand zerkleinert man in gleicher Weise nochmals im Mörser, das abgesiebte Pulver aber reibt man bis zur entsprechenden Feinheit in einer Achatschale. Es ist bei dieser Art der Zerkleinerung nicht zu vermeiden, dass sich dem Glaspulver eine geringe Menge Eisen beimischt, das sich weder durch Anwendung mechanischer noch chemischer Mittel ohne Zersetzung der Glassubstanz entfernen lässt.

1. Analyse bleifreier (Alkali-Kalk- und Thonerde-Kalk-) Gläser. Die Analyse wird wie bei den meisten Silikaten in zwei gesonderten Partien durchgeführt, indem man eine Probe durch Schmelzen mit Soda, eine zweite durch Behandlung mit Flusssäure aufschliesst. In der mit Soda aufgeschlossenen Partie werden sämmtliche Bestandtheile mit Ausnahme von Kali und Natron, in der Flusssäure-Aufschliessung die Alkalien bestimmt.

Aufschliessung mit Soda. Behufs Aufschliessung mit Soda bringt man 1—1,5 g des Glaspulvers in einen geräumigen Platintiegel, giebt ungefähr die vierfache Menge reines, trocknes kohlensaures Natron

partieweise dazu und mengt mittels eines starken Platindrahtes oder eines rund abgeschmolzenen Glasstabes gut durch. Hat man mittels eines Pinsels auch die letzten, noch am Glasstabe hängenden Reste in den Tiegel gebracht, so wird derselbe mit dem Deckel gut verschlossen, in ein Platin- oder mit vorragenden Spitzen versehenes Porzellandreieck gesetzt und zunächst ganz vorsichtig, ohne dass der Tiegel ins Glühen kommt, erhitzt. Nach kurzer Zeit verstärkt man die Flamme so, dass der Tiegel ganz schwach rothglühend wird, und führt allmählich die Flamme so um denselben herum, dass immer nur ein Theil der Tiegelwandung ins Glühen kommt, die Bodenfläche aber nicht erhitzt wird. Ist dadurch der an der Wandung befindliche Theil des Inhaltes ins Schmelzen gekommen, so erhitzt man auch vom Boden aus allmählich und verstärkt endlich die Flamme, bis die Masse in ruhigen Fluss gekommen ist, wobei man schliesslich durch einige Minuten die Gebläseflamme anwendet. Man entfernt nunmehr den Tiegeldeckel, bringt mittels einer Zange einen verhältnissmässig langen und starken Platindraht, den man am Ende zu einer Schlinge umgebogen hat, in die Schmelze und entfernt die Flamme. Ist der Inhalt so weit erstarrt, dass die Schlinge des Platindrahtes von der Schmelze festgehalten wird, so erhitzt man mit der Gebläseflamme den Tiegel neuerlich und trachtet durch gelindes Ziehen am Platindrahte den Schmelzkuchen aus dem Tiegel herauszuziehen, was nach kurzer Zeit gelingt. Man lässt erkalten und bringt in ein geräumiges Becherglas, in dem man vorher etwa 100 ccm Wasser erwärmt hat, zunächst Deckel und Tiegel. Nach kurzer Zeit sind die daran haftenden Reste der Schmelze aufgeweicht, so dass man beide herausheben und alles noch Anhaftende mit heissem Wasser unter Zuhilfenahme eines Kautschukwischers in das Becherglas spritzen kann[1]). Nun wird der am Platindraht hängende Schmelzkuchen in die Flüssigkeit eingehängt. Ist derselbe ebenfalls aufgeweicht, so hebt man den Draht heraus, spült wie früher Deckel und Tiegel ab und setzt zu der mit einem Uhrglase bedeckten Flüssigkeit nach und nach vorsichtig Salzsäure bis zum Vorwalten. Man erhitzt nun, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfindet, und verdampft schliesslich zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne.

Ist man im Besitze einer geräumigen (wenigstens 200 ccm fassenden) Platinschale und zeigt die Farbe der Schmelze nicht grössere Mengen von Mangan[2]) an, so kann das Aufweichen der Schmelze und die Zer-

[1]) Hartnäckig festhaftende Theilchen können schliesslich mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst und zur Hauptflüssigkeit gebracht werden.

[2]) Da das Mangan in Form von mangansaurem Natrium in der Schmelze vorhanden ist, so findet beim Zusatz von Salzsäure eine Reduktion unter gleichzeitiger Chlorentwicklung statt, welches die Platingefässe angreift.

setzung mit Salzsäure zweckmässig in der Schale selbst vorgenommen werden; es ist jedoch beim Ansäuern, das man mit Hilfe einer Pipette vornimmt, die Schale mit einem Uhrglase bedeckt zu halten und grösste Vorsicht anzuwenden, damit ein Herausspritzen oder Ueberschäumen verhütet wird.

Ist der Inhalt der Schale so weit abgedampft, dass die Masse breiartig wird, so ist es angezeigt, mit einem Platindrahte oder Glasstabe öfter umzurühren, weil dadurch das Abdampfen wesentlich beschleunigt und die Entstehung grösserer Klümpchen, welche schwer austrocknen, verhindert wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und bringt dann zur völligen Austrocknung und möglichst vollständigen Abscheidung der Kieselsäure die Schale in ein Luftbad, in dem man sie einige Stunden auf 110—120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wird nunmehr die Masse gleichmässig mit Salzsäure (D. = 1,12) befeuchtet, bei aufgelegtem Platindeckel oder Uhrglase eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit ungefähr 20 ccm Salzsäure und 100—150 ccm Wasser versetzt, gut umgerührt und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die ausgegeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. Man geht dabei zweckmässig so vor, dass man zunächst nur die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst und die am Boden der Schale abgesetzte Kieselsäure nochmals mit etwas Salzsäure und heissem Wasser dekantirt, ehe man schliesslich die gesammte Kieselsäure auf das Filter bringt. Man wäscht dieselbe mit heissem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser Silbernitratlösung nicht mehr trübt.

Da nach den Beobachtungen von Linde[1]), Gilbert[2]), Craig[3]), sowie nach eigenen Erfahrungen durch einmaliges Abdampfen eine vollständige Abscheidung der Kieselsäure nicht zu erreichen ist und nicht unbedeutende Mengen derselben in Lösung bleiben, so ist es zur völligen Abscheidung der Kieselsäure nothwendig, das Filtrat in gleicher Weise nochmals abzudampfen[4]). Um Zeit zu ersparen, empfiehlt es sich, nicht auch das Waschwasser mit einzudampfen, man wechselt vielmehr gleich zu Beginn des Auswaschens das Becherglas, dampft nur das Filtrat nochmals ab und benutzt das Waschwasser zum Auflösen der beim zweiten Eindampfen erhaltenen Masse.

Die hierbei erhaltenen Reste von Kieselsäure werden auf einem

[1]) Chem. News **60**, 14, 33 und 41. — Zeitschr. f. anal. Chem. XXIX, 689.

[2]) Technol. Quaterly **3**, 61. — Zeitschr. f. anal. Chem. XXIX, 688.

[3]) Chem. News **60**, 227.

[4]) Ein wiederholtes Eindampfen und Auflösen, ohne die zuerst ausgeschiedene Kieselsäure abzufiltriren, hat keine vollständige Abscheidung derselben bewirkt.

separaten, kleinen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen so wie die Hauptmenge gut getrocknet. Man bringt alsdann zunächst die kleine Menge der Kieselsäure sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt anfangs sehr vorsichtig, später stärker, bis die Filterkohle vollkommen verbrannt ist, giebt hierauf auch die Hauptmenge der Kieselsäure sammt dem Filter dazu, erhitzt vorsichtig in gleicher Weise und glüht zum Schlusse auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Der Tiegel muss im Exsikkator erkalten und bald gewogen werden, da die Kieselsäure sehr hygroskopisch ist[1]).

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure behufs Oxydation des Eisenoxyduls erwärmt, sodann, falls nicht wägbare Mengen von Manganoxydul[2]) vorhanden sind, mit etwas Salmiaklösung und möglichst kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde gefällt werden. Den Niederschlag filtrirt man ab und bringt ihn nach dem Auswaschen noch feucht in einen gewogenen Platintiegel, in dem man ihn glüht und wägt. Aus dem Filtrate aber fällt man mittels Ammons und oxalsauren Ammons den Kalk, wobei man kurze Zeit kocht und 6—8 Stunden absitzen lässt, ehe man den oxalsauren Kalk abfiltrirt; er wird nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz heftigst geglüht und als Calciumoxyd gewogen.

Aus dem Filtrate scheidet man schliesslich die Magnesia mittels Ammoniaks und phosphorsauren Natrons ab und bringt nach 24stündigem Stehen den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia aufs Filter. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird er getrocknet, bis zu konstantem Gewicht geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Sollte, was bei grünem oder braunem Flaschenglase der Fall ist, die Menge des Eisenoxyds so gross sein, dass eine Trennung desselben von der Thonerde nöthig wird, so schliesst man den gewogenen Thonerde-Eisenoxyd-Niederschlag mit saurem, schwefelsaurem Kalium auf, löst die Schmelze im Wasser, bestimmt nach Reduktion mit Zink in bekannter Weise durch Titration mit Chamäleonlösung das Eisenoxyd und findet aus der Differenz die Thonerde. Unter Umständen, besonders wenn die zu bestimmende Eisenmenge gering ist, erscheint es zweck-

[1]) Bei genauen Analysen prüft man die gewogene Kieselsäure durch Abdampfen mit reiner Flusssäure auf ihre Reinheit; wäre der Rückstand irgendwie bedeutend, so müsste er mit Salzsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht und näher bestimmt werden.

[2]) Man erkennt einen grösseren Mangangehalt schon an der dunkelgrünen Farbe der Schmelze und der wässrigen Lösung.

mässiger, hierzu eine gesonderte etwa 5 g betragende Probe des Glases mit Flusssäure und Schwefelsäure aufzuschliessen, in der schwefelsauren Lösung das Eisenoxyd mittels Zink zu reduciren und mit Chamäleonlösung zu titriren.

Ist Manganoxydul in bestimmbaren Mengen im Glase enthalten, so neutralisirt man das von der Kieselsäure getrennte und mit etwas Salpetersäure erwärmte Filtrat mit Sodalösung, fällt Thonerde und Eisenoxyd mittels Natriumacetat und scheidet im Filtrate das Mangan mittels Brom als Hyperoxydhydrat ab; in der abfiltrirten Lösung kann sodann Kalk und Magnesia in der angegebenen Weise bestimmt werden.

Statt mit essigsaurem Natron kann die Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und dem Eisenoxyd auch so vorgenommen werden, dass man die durch Salpetersäure oxydirte Lösung mit einer relativ grossen Menge Salmiaklösung versetzt, Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak fällt, den abfiltrirten Niederschlag wieder in Salzsäure löst und nochmals in gleicher Weise fällt, aus den vereinigten und concentrirten Filtraten aber das Mangan mittels Schwefelammonium vom Kalk und der Magnesia trennt.

Bezüglich der Abscheidung und Trennung des Antimonoxydes, das nicht selten als Bestandtheil farbloser Gläser vorkommt, sei auf die später angeführte Analyse von Farbgläsern verwiesen.

Aufschliessung mit Flusssäure. Man bringt 1—2 g des gepulverten Glases in eine geräumige Platinschale, durchfeuchtet dasselbe mit etwas Wasser, giesst vorsichtig vollkommen reine Flusssäure dazu und rührt mit Hilfe eines starken, umgebogenen Platindrahtes das Ganze gut durcheinander, wobei starke Erwärmung eintritt. Sodann bedeckt man die Schale mit einem flachgewölbten Platindeckel, erwärmt durch einige Stunden auf dem Wasserbade oder lässt über Nacht stehen und verdampft nach erfolgter Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trockne. Die erhaltenen Fluoride rührt man nun mit etwas Wasser und verdünnter Schwefelsäure (1:1) zu einem dünnen Brei an, verdampft zunächst auf dem Wasserbade und erhitzt sodann auf einer Unterlage aus Asbestpappe mittels eines Bunsenbrenners, der mit einem rosettenförmigen Aufsatz versehen ist, zuerst allmählich, später stärker, so dass die Schwefelsäure abraucht. Zur Vermeidung von Substanzverlusten, die während dieser Zersetzung der Fluoride mit Schwefelsäure dadurch entstehen können, dass in Folge der entweichenden Fluorwasserstoff- und Siliciumfluorwasserstoffdämpfe ein Spritzen des Schaleninhaltes eintritt, ist es nöthig, die Schale, sobald sich ein Spritzen bemerkbar macht, mit einem Platindeckel zu bedecken und so lange bedeckt zu halten, bis dichte Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man entfernt sodann die Flamme, erhitzt mit derselben von oben den auf der Schale liegenden

Deckel, bis keine Dämpfe mehr von demselben abgehen, entfernt nun den Deckel und dampft den Schaleninhalt völlig ab, so dass schliesslich der Boden der Schale zum dunklen Glühen kommt. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Sulfate mit koncentrirter Salzsäure, fügt heisses Wasser hinzu und erwärmt bei wieder aufgelegtem Deckel, bis vollständige Lösung erfolgt ist.

Die kochend heisse, verdünnte Lösung versetzt man nun zur Abscheidung der Schwefelsäure mit heisser Chlorbaryumlösung, solange ein Niederschlag entsteht, dann zur Entfernung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Kalks und überschüssigen Chlorbaryums, ohne vorher abzufiltriren, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon in geringem Ueberschuss. Hat sich der entstandene Niederschlag abgesetzt, so überzeugt man sich zunächst durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und kohlensauren Ammons von der vollständigen Ausfällung, filtrirt dann ab, wäscht aus, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand vorsichtig, ohne dass die Schale ins Glühen kommt, zur Verjagung der Ammonsalze und löst hierauf in Wasser. Zur Entfernung etwa vorhandener Magnesia kocht man die Lösung sodann mit etwas reiner Kalkmilch, scheidet aus der abfiltrirten Lösung Kalk und einen kleinen Rest von Baryt durch Ammon, kohlensaures Ammon und eine Spur oxalsauren Ammons ab, filtrirt und verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne. Die erhaltenen Chloride werden schliesslich bis zur vollständigen Entfernung der Ammonsalze vorsichtig erhitzt, ganz schwach geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Zur Trennung des Kaliums vom Natron löst man die Chloride in wenig Wasser und scheidet nach Zusatz von Platinchlorid in bekannter Weise das Kali als Kaliumplatinchlorid ab (S. 405). Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag von Kaliumplatinchlorid kann entweder durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Platin übergeführt und als solches gewogen werden, oder man trocknet denselben im Filter, wäscht ihn mittels heissen Wassers in ein gewogenes Platinschälchen, verdampft zur Trockne, trocknet bei 130° C. im Luftbade und bestimmt das Gewicht des Kaliumplatinchlorids. Die in einem, wie im anderen Falle berechnete Menge des Chlorkaliums vom Gesammtgewicht der Chloride abgezogen, giebt das Gewicht des vorhandenen Chlornatriums.

In etwas weniger genauer, aber sehr rascher Weise lässt sich die Menge der Kalis und Natrons bestimmen, wenn man in der mit etwas Salpetersäure und 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung versetzten wässrigen Lösung der Alkalichloride durch Titrirung mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung nach Volhardt (S. 115) den Chlorgehalt bestimmt und daraus die Menge des Chlorkaliums und Chlornatriums berechnet.

Ein von Post[1]) sowie Appert und Henrivaux[2]) angegebenes Verfahren der Alkalibestimmung in Gläsern, das sehr rasch zum Ziele führt, ist folgendes: 1 g des fein gepulverten Glases wird nacheinander zwei Mal mit der 8fachen Menge Fluorammonium abgedampft, hierauf bis zur schwachen Rothglut erhitzt, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure versetzt, vorsichtig abgedampft und bis zur Zerlegung der sauren Salze geglüht. Die Sulfate werden mit Wasser aufgenommen und, ohne zu filtriren, mit 2 g reinem, pulverförmigen Aetzbaryts versetzt, worauf man $^1/_2$ Stunde absitzen lässt und dann den aus $BaSO_4$, $Al_2O_6H_6$ und $Fe_2O_6H_6$ bestehenden Niederschlag abfiltrirt. Im Filtrat fällt man durch Einleiten von Kohlensäure und darauffolgendes 10 Minuten langes Kochen den Ueberschuss des Baryts, Kalk und Magnesia und filtrirt. Die mit Salzsäure angesäuerte, abfiltrirte Lösung verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, entfernt die letzten Reste von Baryt, Kalk und Magnesia mit etwas kohlensaurem Ammon, verdampft das die Alkalichloride enthaltende Filtrat, glüht schwach und wägt dieselben.

Ein Bestandtheil des Glases, der nach Appert und Henrivaux[2]) Knapp[3]), sowie nach eigenen Erfahrungen in vielen Gläsern, besonders in den mittels Sulfat erschmolzenen vorkommt, ist Natriumsulfat. Zur Ermittelung der Schwefelsäure schliesst man 1—2 g Glas mit schwefelsäurefreier Soda auf, scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

2. Analyse der Bleigläser. Entsprechend der Eintheilung der Bleigläser kann es sich um die Analyse kalkhaltiger (Halbkrystall-) oder kalkfreier (Bleikrystall-) Gläser handeln.

Halbkrystallgläser. Bei der Analyse dieser blei- und kalkhaltigen Gläser werden ebenfalls zwei Aufschliessungen vorgenommen: Die eine mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Alkalibestimmung, die zweite mit Soda zur Bestimmung der übrigen Basen und der Kieselsäure.

Die Flusssäureaufschliessung wird in der angegebenen Weise ausgeführt, der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand mit Salzsäure und Wasser erwärmt, der ungelöst gebliebene Theil des Bleisulfates abfiltrirt und mit dem Filtrate genau so, wie bei den bleifreien Gläsern verfahren. Zur Ueberzeugung, ob die Aufschliessung mit Flusssäure und Schwefelsäure eine vollkommene gewesen ist, erscheint es räthlich, das abfiltrirte Bleisulfat mit einer Lösung von essigsaurem Ammon zu erwärmen, wodurch bei gelungener Aufschliessung vollkommen klare Lösung erfolgen muss.

[1]) Post, Chem.-techn. Analyse 1890, II, 100.

[2]) Appert und Henrivaux, Verre et Verrerie 1894, p. 65.

[3]) Sprechsaal 1895, 466.

Die Aufschliessung mit kohlensaurem Natron unterscheidet sich nicht von der bei bleifreien Gläsern üblichen Methode; eine Gefahr für den Platintingel ist, wenn man während des Schmelzens nicht durch einen groben Verstoss eine Reduktion herbeiführt, selbst bei sehr bleireichen Gläsern nicht vorhanden[1]). Da Bleigläser weit leichter schmelzbar und deshalb auch leichter aufschliessbar sind als bleifreie, so ist beim Aufschliessen ein Erhitzen mit der Gebläseflamme meist entbehrlich. Die erhaltene Schmelze wird, nachdem sie in der bereits geschilderten Art mit Wasser aufgeweicht wurde, mit Salpetersäure oder ab mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus durch Abdampfen abschieden. Die Anwendung von Salpetersäure hat wohl den Vortheil, dass die Entstehung von schwerlöslichem Bleichlorid vermieden wird, und das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate abgeschiedene Schwefelblei direkt im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen werden kann. verhindert aber, wenn sie in etwas grösserer Menge angewendet wird, die vollständige Ausfällung des Schwefelbleis. Es erscheint deshalb nach eigenen Erfahrungen vortheilhafter, Salzsäure anzuwenden, wobei allerdings zu beachten ist, dass behufs vollständiger Trennung der Kieselsäure von dem ausgeschiedenen, schwerlöslichen Bleichlorid möglichst heiss filtrirt, die Kieselsäure einige Mal mit heissem Wasser dekantirt und mit heissem Wasser gewaschen werden muss. Es gelingt so leicht, ohne Anwendung grosser Flüssigkeitsmassen die Kieselsäure vollständig vom Bleichlorid zu trennen. Auch hier ist zweimaliges Abdampfen und Abscheiden der Kieselsäure nöthig (s. S. 587).

Aus dem von der Kieselsäure getrennten Filtrate, welches nicht zu viel freie Säure enthalten darf, wird sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei als Schwefelblei abgeschieden; sollte sich schon vor dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung Bleichlorid in Form von Nadeln am Boden des Becherglases abgesetzt haben, so ist es zweckmässig, unter Umrühren die Flüssigkeit bis zur Auflösung des Chlorbleis zu erwärmen, durch Einstellen in kaltes Wasser rasch bis auf Handwärme abzukühlen und noch ehe eine neue Ausscheidung von Bleichlorid erfolgen kann, Schwefelwasserstoff einzuleiten.

Das abfiltrirte und gut gewaschene Schwefelblei kann, wenn es aus salpetersaurer Lösung gefällt wurde, nach vorausgegangenem Glühen im Wasserstoffstrom direkt als solches gewogen werden; es erscheint aber

[1]) Auch der vielfach empfohlene Zusatz von etwas Kalisalpeter ist nach meinen Erfahrungen völlig überflüssig; er verursacht während des Schmelzens nur ein lästiges Schäumen des Tiegelinhaltes und macht eine Zersetzung der Schmelze mit Salzsäure in Platingefässen unmöglich.

zumeist zweckmässiger, dasselbe ebenso wie das aus salzsaurer Lösung abgeschiedene und etwas Chlorblei enthaltende in Salpetersäure zu lösen und in schwefelsaures Bleioxyd überzuführen. Man spritzt zu diesem Zwecke das noch feuchte Bleisulfid in ein Becherglas, versetzt mit Salpetersäure (D. = 1,2) und erwärmt allmählich bis das Bleisulfid gelöst ist und nur noch Schwefeltheilchen in der Flüssigkeit schwimmen. Nun wird in eine Porzellanschale filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, worauf man mit Wasser verdünnt und das Bleisulfat in bekannter Weise abfiltrirt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird dasselbe in einen Porzellantiegel gebracht, in welchem man vorher das noch Reste von Schwefelblei enthaltende Filter bei Luftzutritt verbrannt und den gebliebenen Rückstand mit Salpetersäure und einem Tröpfchen Schwefelsäure eingedampft hatte, darin geglüht und gewogen.

Die Abscheidung und Bestimmung der übrigen Basen wird in der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung vorgenommen, indem man zuerst durch Erhitzen den gelösten Schwefelwasserstoff entfernt und sodann nach dem bei den bleifreien Gläsern angegebenen Verfahren vorgeht.

Bleikrystallglas. Die Untersuchung von Bleikrystallgläsern kann so wie die der Halbkrystallgläser vorgenommen werden, man kommt jedoch rascher zum Ziele, wenn man in folgender Art verfährt:

Eine Aufschliessung nimmt man mit kohlensaurem Natron vor und bestimmt darin die Kieselsäure, eine zweite Aufschliessung macht man mit Flusssäure und Schwefelsäure für die Alkalibestimmung, und eine dritte Aufschliessung mit Flusssäure und Salpetersäure verwendet man zur Bestimmung des Bleioxydes, der Thonerde, Eisenoxyds (Manganoxyduls) und der etwa vorhandenen geringen Menge von Kalk und Magnesia. Die ersten beiden Aufschliessungen werden nach dem bei den Halbkrystallgläsern angegebenen Verfahren ausgeführt; zur Aufschliessung mit Flusssäure und Salpetersäure versetzt man in einer Platinschale 1—2 g des Glases mit Flusssäure und verdampft nach längerem Digeriren auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit koncentrirter Salpetersäuse, verdampft abermals zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure und heissem Wasser auf und erhält nun, falls die Aufschliessung gelungen, eine klare Lösung. Zur Abscheidung des Bleis versetzt man dieselbe mit überschüssiger Schwefelsäure, verdampft, bis diese zur Hälfte abgeraucht ist, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, das man zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und hierauf mit Alkohol auswäscht, glüht und wägt. Im Filtrate, das man nicht mit dem alkoholischen Waschwasser vermischt hat, bestimmt man nun wie gewöhnlich die übrigen Basen, ausgenommen die Alkalien.

Für den Fall, dass keine Magnesia im Glase enthalten ist, kann auch die separate Aufschliessung für die Ermittelung der Alkalien entfallen, weil sich dieselben dann in einfacher Weise neben den übrigen Basen bestimmen lassen; es ist dann aber jedenfalls nach erfolgter Abscheidung des Bleis im Filtrate zunächst der Ueberschuss an Schwefelsäure durch Abdampfen zu entfernen, ehe man an die Bestimmung der übrigen Bestandtheile geht.

3. Analyse borsäurehaltiger Gläser. Da die direkte Bestimmung der Borsäure in Gläsern nach den bisherigen Methoden nicht nur umständlich ist, sondern auch ungenaue Resultate liefert, ist es üblich, dieselbe nach Ermittelung der anderen Bestandtheile aus der Differenz zu berechnen.

Mit Rücksicht darauf, dass die Gegenwart von Borsäure die Trennung vieler Metalloxyde erschwert, ist es zweckmässig, auch bei der Analyse borsäurehaltiger Gläser drei getrennte Aufschliessungen vorzunehmen. Eine Partie wird mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und zur Bestimmung der Kieselsäure, sowie etwa vorhandener durch Schwefelwasserstoff fällbarer Metalloxyde benutzt, eine zweite, mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Partie ist für die Ermittelung der Alkalien bestimmt und ein dritter, ebenfalls mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossener Theil dient, da sich beim Aufschliessen die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt, zur Bestimmung der übrigen Oxyde. Ergiebt sich die Nothwendigkeit, dieselben in der mit Soda aufgeschlossenen Partie bestimmen zu müssen, dann ist zunächst die Borsäure daraus zu entfernen. Es gelingt dies nach Jannasch[1]) vollständig, wenn man die behufs Kieselsäureabscheidung zur Trockene gebrachte Masse 3—4 Mal mit Methylalkohol abdampft, den man vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt hat.

Bei Abwesenheit von Magnesia ist eine gesonderte Aufschliessung für die Bestimmung der Alkalien überflüssig; dieselben lassen sich dann leicht in der Flusssäure-Aufschliessung neben den anderen Oxyden ermitteln.

Soll die Borsäure direkt bestimmt werden, so schmilzt man eine gewogene Probe des Glases mit der vierfachen Menge reinen Kaliumkarbonats, weicht die Masse mit heissem Wasser (eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol, falls die Lösung von mangansaurem Kali grün gefärbt ist), auf, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Die Lösung, welche kieselsaures, borsaures und kohlensaures Kali neben Kaliumaluminat enthält, versetzt man nunmehr mit Salzsäure,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie XII, 208; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XXXVI, 283.

bis sie nahezu neutralisirt ist, scheidet hierauf in der bei der Analyse fluorhaltiger Gläser näher beschriebenen Weise mittels kohlensauren Ammons und Zinkoxydammons Kieselsäure und Thonerde ab und bestimmt in dem mit Flusssäure übersättigten Filtrate das Bor als Borfluorkalium.

4. Analyse fluorhaltiger Gläser. Die Bestimmung der Alkalien wird in der mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bewirkten Aufschliessung in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Die Ermittelung der übrigen Basen, des Fluors und der Kieselsäure ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, weil beim Eindampfen einer fluorhaltigen Lösung mit Salzsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure eine Verflüchtigung von Siliciumfluorid stattfinden würde. Man verfährt deshalb zur Abscheidung und Bestimmung dieser Bestandtheile in nachstehender, in den analytischen Handbüchern von Fresenius, S. 648 und Friedheim, S. 305 genauer beschriebenen Weise:

Man schmilzt eine Probe des feingeriebenen Glases andauernd mit kohlensaurem Kali eventuell bei fluorreichen Gläsern nach Zusatz der $2^1/_2$fachen Menge reiner, geglühter und genau gewogener Kieselsäure, kocht die Schmelze in einem Platingefässe mit Wasser aus und filtrirt den Rückstand ab. Aus der Lösung scheidet man durch längeres Kochen mit Ammoniumkarbonat Kieselsäure und Thonerde ab, filtrirt und entfernt hierauf aus dem Filtrate mittels Zinkoxydammons die letzten Reste von Kieselsäure, die man gesondert abfiltrirt. Zur Bestimmung des Fluors wird die erhaltene Lösung, welche alles Fluor als Fluorkalium und daneben kohlensaures Kalium enthält, mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass $^1/_3$ des kohlensauren Kalis unzersetzt bleibt, und hierauf Chlorcalciumlösung hinzugefügt, wodurch ein aus Calciumkarbonat und Fluorcalcium bestehender Niederschlag sich bildet, den man nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen schwach glüht, zur Entfernung des kohlensauren Calciums mit verdünnter Essigsäure behandelt, zur Trockene abdampft, mit Wasser versetzt, filtrirt und nach dem Auswaschen trocknet, glüht und wägt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Fluorcalciums ergiebt sich die Menge des im Glase vorhandenen Fluors.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Metalloxyde wird zunächst der durch Zinkoxydammon erhaltene Niederschlag in Salpetersäure gelöst, durch Eindampfen zur Trockene daraus die Kieselsäure abgeschieden, abfiltrirt und nach dem Auswaschen geglüht und gewogen. Der beim Auslaugen der Schmelze gebliebene Rückstand und der durch Ammoniumkarbonat erhaltene Niederschlag werden nach dem Trocknen vom Filter entfernt und nachdem dieses bei schwacher Glühhitze verbrannt ist, mit der Filterasche zusammen in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird zunächst die Kieselsäure abgeschieden, deren Gewicht zu

der bereits gefundenen Menge zu addiren ist, und sodann die Bestimmung vorhandener Metalloxyde vorgenommen.

In rascherer Weise kann man die Gewichtsmenge der vorhandenen Metalloxyde finden, wenn man eine Partie des Glases mit Flusssäure und Schwefelsäure aufschliesst und die Bestimmung derselben in der erhaltenen Lösung ausführt.

5. Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser. Ein Phosphorsäuregehalt des Glases, wie er bei Milchgläsern vorkommt, bedingt eine Abänderung des gewöhnlichen Analysenganges, da nicht nur auf die Bestimmung der Phosphorsäure Bedacht genommen werden muss, sondern auch weil die Ermittelung der Alkalien und der vorhandenen Metalloxyde erst dann vorgenommen werden kann, wenn aus den betreffenden Lösungen die Phosphorsäure entfernt worden ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in einer mittels Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Probe ausgeführt, wobei man jedoch das Erhitzen nicht bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen steigern, sondern wegen der Gefahr einer Verflüchtigung von Phosphorsäure nur so lange fortsetzen darf, bis alles Fluor als Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff entwichen ist. Den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, verdünnt, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Zur Alkalibestimmung wird eine Probe mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, die erhaltene salzsaure Lösung jedoch zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid und sodann mit essigsaurem Ammon versetzt und gekocht, wodurch alle Phosphorsäure als basisch phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird. Man filtrirt und behandelt hierauf das Filtrat zur Trennung der Alkalien von den übrigen Metalloxyden und Entfernung der Schwefelsäure in bekannter Weise.

Die Kieselsäure wird in dem durch kohlensaures Natron aufgeschlossenen Theile durch Zersetzen und Eindampfen mit Salpetersäure abgeschieden, im Filtrate wird dann, falls nicht Bleioxyd oder andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalloxyde vorhanden sind, welche früher entfernt werden müssen, die Phosphorsäure durch essigsaures Blei und Bleikarbonat oder durch salpetersaures Silber und Silberkarbonat nach den bekannten Arbeitsweisen abgeschieden und nach dem Abfiltriren des Niederschlages der Ueberschuss der Fällungsmittel im Filtrate durch Schwefelwasserstoff bezw. durch Salzsäure entfernt. Die phosphorsäurefreie Lösung wird dann in bekannter Weise weiter untersucht.

Es ist hierbei zu beachten, dass die abgeschiedene Kieselsäure stets kleine Mengen von Phosphorsäure enthält, deren Entfernung bis auf einen kleinen Rest nur möglich ist, wenn man die abfiltrirte und

ausgewaschene Kieselsäure längere Zeit mit wässrigem Ammoniak behandelt; da hierbei auch etwas Kieselsäure gelöst wird, so dampft man die ammoniakalische Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure ein, löst in Wasser und etwas Salpetersäure und filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die man mit der Hauptmenge vereinigt.

6. Analyse von Farbgläsern. Die grosse Differenz in der chemischen Zusammensetzung farbiger Gläser bedingt auch Unterschiede in dem Verfahren, welches bei der quantitativen Analyse derselben einzuschlagen ist. Die Ausführung der Untersuchung, insbesondere die Art und Zahl der nöthigen Aufschliessungen und des allgemeinen Analysenganges hängt jedoch weniger von den färbenden Bestandtheilen des Glases, sondern von der An- oder Abwesenheit von Borsäure, Phosphorsäure und Fluor ab. Farbgläser, welche frei von diesen Stoffen sind, werden im Allgemeinen so wie Kalk- oder Bleigläser untersucht, während Borsäure, Fluor oder Phosphorsäure enthaltende Farbgläser nach jenen Methoden analysirt werden, die bei den betreffenden, ungefärbten Gläsern angegeben wurden. Innerhalb des so vorgezeichneten Verfahrens bietet die Aufschliessung, die Abscheidung und Bestimmung der Bestandtheile in den meisten Fällen keine besondere Schwierigkeiten.

Was die Aufschliessung betrifft, ist zu bemerken, dass das Schmelzen von Farbgläsern mit kohlensaurem Natron behufs Aufschliessung ganz unbesorgt in Platintiegeln vorgenommen werden kann, auch wenn das Glas leicht reducirbare Metalloxyde wie Zinnoxyd, Antimonoxyd, Bleioxyd enthält, da bei Anwendung einer oxydirenden Flamme keine Reduktion zu befürchten ist. Bezüglich der Aufschliessung mit Flusssäure und Schwefelsäure muss berücksichtigt werden, dass bei Gegenwart von Zinnoxyd und Bleioxyd sich der Abdampfrückstand weder in Salzsäure noch in Salpetersäure klar lösen kann; andererseits wird es in Fällen, wo durch Schwefelwasserstoff fällbare Metallverbindungen im Glase enthalten sind, zumeist nothwendig werden, diese Oxyde aus der zur Alkaliermittelung bestimmten Lösung zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu entfernen, ehe die weitere Behandlung der Flüssigkeit nach den üblichen, bereits beschriebenen Verfahren platzgreifen kann. Es wird dies immer geschehen müssen, wenn sich die betreffenden Metalloxyde durch die später anzuwendenden Fällungsmittel (Ammoniumkarbonat und Kalkmilch) nicht aus der Lösung entfernen lassen; ebenso wird sich unter solchen Umständen bisweilen die Nothwendigkeit ergeben, auch noch eine Fällung mit Schwefelammonium vorzunehmen.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt in bekannter Weise; ob dabei Salz- oder Salpetersäure anzuwenden ist, hängt natürlich von der Art der vorhandenen Metalloxyde ab; bei Gegenwart von Zinn- oder Antimonoxyd ist Salpetersäure nicht anwendbar, weil dadurch Metazinn-

säurehydrat und Antimonsäure gebildet werden, die der Kieselsäure beigemengt bleiben würden. Die Trennung und Bestimmung der Metalloxyde im Filtrate erfolgt nach dem gewöhnlichen Analysengange und bietet nur dann Schwierigkeiten, wenn färbende Bestandtheile zu bestimmen sind, die, wie beispielsweise Gold, Silber, Selen, in so geringer Menge im Glase enthalten sind, dass eine quantitative Ermittelung unmöglich wird, oder wenn Metalloxyde darin vorkommen, die sich nur unvollständig von der Kieselsäure trennen lassen. Es ist dies bei antimonhaltigen Gläsern der Fall, wo es nicht gelingt, selbst durch Auskochen der abgeschiedenen Kieselsäure mit koncentrirter Salzsäure unter gleichzeitigem Zusatz von Weinsäure alles Antimonoxyd in Lösung zu bekommen. Mehrfache Versuche, die vom Verfasser angestellt wurden, haben ergeben, dass sich dieses Ziel in nachstehender, allerdings umständlicher Art erreichen lässt:

Man schliesst eine Probe des entsprechend fein gepulverten Glases mit der 4—5fachen Menge kohlensauren Natriums auf, erweicht die Schmelze in üblicher Weise in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit heissem Wasser und dampft nach der Zersetzung mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene ab. Man setzt nunmehr Salzsäure und Wasser zu, erwärmt durch 30 Minuten bei aufgelegtem Uhrglase auf dem Wasserbade und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird in gleicher Weise nochmals abgedampft, um die letzten Reste Kieselsäure abzuscheiden, welche man zur Hauptmenge dazufiltrirt und auswäscht.

Die noch feuchte, unreine Kieselsäure wird nunmehr vom Filter in eine Platinschale gespritzt und, nachdem man die auf dem Filter gebliebenen Reste durch Aufgiessen von etwas heisser Sodalösung und Nachwaschen mit heissem Wasser ebenfalls in die Schale gebracht hat, mit so viel reiner 8 proc. Sodalösung versetzt, dass auf je $^1/_{10}$ g Kieselsäure ungefähr 18—20 ccm Sodalösung kommen. Man kocht, bis die Kieselsäure vollkommen gelöst ist, säuert mittels einer Pipette bei aufgelegtem Uhrglase mit Salzsäure an, erwärmt, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet, scheidet sodann durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure ab, die nunmehr rein ist, während sich die früher beigemengten geringen Mengen von Antimonoxyd beziehungsweise auch Bleioxyd als Chloride in der Lösung vorfinden und daraus mittels Schwefelwasserstoff abgeschieden werden können.

Die Mörtelindustrie.

Von

Dr. **Carl Schoch,**

Privatdocent a. d. Königl. Techn. Hochschule Berlin.

Die Grundstoffe für die Mörtelindustrie finden sich in der Natur wesentlich als Verbindungen des Calciums, und zwar einerseits mit Kohlensäure als kohlensaurer Kalk, sogenannter Kalkstein, und andererseits als schwefelsaurer Kalk, der Gyps. Ausser diesen beiden Grundstoffen sind zunächst noch zu nennen die kohlensaure Magnesia in Form der dolomitischen Gesteine und in zweiter Linie die Puzzolanen, sowohl natürliche wie künstliche. Diese Puzzolanen vermögen nicht für sich allein einen Mörtel zu bilden; sie werden vielmehr nur als Hydraulefaktoren dem gebrannten und dann trocken abgelöschten Kalke zugesetzt. In dieser Form ergeben sie Mörtel, welche bereits im Alterthum von den Römern bei ihren grossartigen Wasserbauten benutzt wurden und wie sie in neuerer Zeit wieder sich in dem Trass-Cement einbürgern.

Für die künstlichen Mörtelsubstanzen, als deren vornehmster Repräsentant der künstliche Portlandcement zu nennen ist, die also künstlich durch Zusammenverarbeiten zweier verschiedener Materialien hergestellt werden, kommt dann noch der Thon in Betracht.

Den geologischen Verhältnissen nach finden wir die natürlichen Gesteine in den folgenden Formationen:

I. Känozoische Formation:
   1. Alluvium: Löss (Mergel), z. B. an der Maas, Schelde, Rhein, Elbe, Saale, Donau.
   2. Diluvium: Lehm, Letten, Löss und Süsswasserkalke.
   3. Tertiär: Sande,
      Grobkalk, z. B. Paris,
      Thon, z. B. London-clay und die Braunkohlenthone Norddeutschlands,
      Gyps, z. B. Paris.

II. Mesozoische Formation:
1. Kreide: Tuffkreide,
Schreibkreide,
Kreidekalke,
Oberer und Unterer Pläner,
Mergel.
Vorkommen: Pariser Becken, Mastricht, Aachen, Ruhrkohlengebiet, Westfalen, Lüneburg, Harz (Nordrand), Rügen, Stettin, Wollin, Sächsisch-Böhmisches Gebirge und Karpathen.
2. Jura: im weissen Jura die schwäbischen Weisskalke,
im braunen Jura die fränkischen Dolomite,
im schwarzen Jura (Lias) Thone und Schwarzkalke.
3. Trias (besonders in Deutschland):
a) Rhät — Dachsteinkalk,
b) Keuper — Plattenkalk, z. B. an der russisch-schlesischen Grenze und Dolomite,
c) Letten — Mergel,
Dolomite und
Gyps.
d) Muschelkalk — Wellenkalk,
Dolomite und
Gyps,
Vorkommen: Oberschlesien, Gogolin, Beuthen, Thüringer-Wald, Sachsen, Rüdersdorf, Hannover, Neckargebiet, Jura, Schwarzwald.
e) Bundsandstein.

III. Paläozoische Formation:
1. Dyas: a) Zechstein — Graukalk,
Dolomite und
Gyps.
Vorkommen: Niederschlesien, Lausitz, Elbsandsteingebirge, Harz (Südrand).
b) Kupferschiefer,
c) Rothliegendes.
2. Steinkohlenformation — Schwarzkalke.
3. Devon — Kalksteine am Harz, Westfalen, Sauerland, Dornap, Wetzlar-Diez.
4. Silur — Marmor und Thonschiefer.

IV. Archäische Formation:
Urschiefer, Urgneiss.

Wir sehen also, dass die für die Mörtelindustrie in Betracht kommenden Gesteinsarten so ziemlich in allen geologischen Formationen und zum Theil in kolossalen Ablagerungen sich vorfinden.

Die als Hydraulefaktoren bezeichneten Materialien sind die Puzzolanen in Italien und Südfrankreich, die Santorinerde auf einigen griechischen Inseln und der Trass im nordwestlichen Deutschland. Ausser diesen natürlichen Materialien hat man dann noch in neuester Zeit verschiedene Abfallstoffe anderer Grossindustrieen als Mörtelbildner zu verwerthen gewusst, z. B. aus der Eisenindustrie die granulirten Hochofenschlacken.

I. Kalk.

A. Kalkstein.

Das Material zum Kalk bilden die verschiedensten Arten Kalksteine vom härtesten Marmor bis zur weichsten Kreide und dem Wiesenkalk. Der principielle Unterschied aller dieser Materialien ist der, dass mit zunehmender Härte das betreffende Gestein zugleich auch um so reiner ist, also einen ausgiebigeren Kalk abgiebt. Mit zunehmendem Gehalt an Thon vermindert sich naturgemäss die Ausgiebigkeit; dagegen tritt eine andere werthvolle Eigenschaft dafür ein: der Kalk wird hydraulisch.

Für die Fabrikation ist hier zu bemerken, dass härtere Gesteine sich auch erheblich schwerer brennen, trotzdem aber sehr scharf gebrannt werden müssen, um vollkommen aus kohlensaurem Kalk in Aetzkalk überzugehen. Thonige Kalksteine, die Mergel, dagegen müssen sehr vorsichtig gebrannt werden, weil sonst ihre Löschfähigkeit stark leiden würde.

Nach ihrem Gehalt an Thon theilt man dann die Kalksteine ein in

Luftkalk oder Weisskalk,
eigentlichen hydraulischen Kalk und
Romancement,

welcher letzterer sich bei Benetzung mit Wasser nicht mehr von selbst löscht, sondern künstlich und maschinell zerkleinert resp. gepulvert werden muss.

Ausser thonigen Antheilen (Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd) finden sich ferner noch in fast allen Kalksteinen als accessorische Bestandtheile Magnesia, und zwar gewöhnlich als kohlensaure Magnesia, organische Substanz (Bitumen und Kohle) und Feuchtigkeit, ferner noch Schwefelkies, Alkalien und seltener Phosphorsäure und Manganoxydul.

Für gewöhnlich sind diese Substanzen nur in ganz geringen Mengen resp. Spuren vertreten. Doch finden sich auch Kalksteine mit bis zu

mehreren Procent Schwefelkies vor, sowie solche mit fast 2 % Kohle[1]). In noch stärkeren Mengen kann kohlensaure Magnesia vertreten sein, welche zugleich die Härte und das spec. Gewicht des betreffenden dolomitischen Gesteines merklich erhöht.

Das specifische Gewicht der beiden reinsten Kalksteinmodifikationen, des Kalkspathes oder Calcites und des Arragonites, ist 2,7 und 2,9: ersterer krystallisirt in Rhomboëdern, letzterer in Säulen des rhombischen Systems. Beide Materialien sind indessen äusserst selten und kommen für die Technik kaum in Betracht.

Weit häufiger schon finden wir die Verwerthung von Marmorabfällen zu Kalk, vornehmlich wenn es sich darum handelt, einen sehr reinen Kalk herzustellen, wie solcher in vielen Industrieen benöthigt wird.

So z. B. braucht die Zuckerindustrie einen möglichst reinen Kalk, welcher sowohl von Thon wie auch von Magnesia und Alkali frei sein muss, falls nicht in Folge Vermehrung des Scheideschlammes ein merklicher Zuckerverlust eintreten soll. Bei der Scheidung vor der Kalkfällung soll sich zuerst stets Monocalciumsaccharat bilden. Nun aber geht die Magnesia mit dem Zucker überhaupt keine Verbindung ein. Enthält also die Kalkmilch reichlicher Magnesia und ebenso auch Thon, so bilden diese beiden Substanzen einen nicht gerade schädlichen, aber immerhin wirkungslosen Antheil der bereiteten Kalkmilch und vermindern als Ballast den reaktionsfähigen Kalkgehalt. Der Scheideschlamm wird vermehrt und die Zuckerausbeute vermindert.

Der thonige Antheil des Kalkes wiederum führt Alkalien in den Zuckersaft ein, welche durch die Kohlensäuresaturation sich nicht entfernen lassen und demgemäss die Melassebildung begünstigen.

Kalk wird weiter noch verwendet zur Darstellung von Aetzalkalien, Ammoniak, Chlorkalk, Magnesia, Soda, Glas, Stearinsäure, ferner zum Reinigen des Leuchtgases und Kesselspeisewassers, zum Enthaaren von Fellen, zum Einkalken von Getreide, zum Ausbringen von Metallen, in der Bleicherei und Färberei, bei Verarbeitung des Kryoliths, bei Herstellung von Traubenzucker, zu Kitten, als Polir- und Konservirungsmittel, zu feuerfesten Tiegeln, zu Düngezwecken etc., kurz in einer ganzen Reihe von Industrieen.

Fast überall wird man auf möglichst reinen Kalk sehen müssen. Thoniger Antheil erhöht z. B. in der Glasfabrikation die Strengflüssigkeit der Glasmasse und schliesst damit die Herstellung von Feinglas aus. Dagegen lässt sich ein Kalk mit etwas Magnesiagehalt noch ganz wohl bei der Ammoniksodafabrikation zur Ammoniakregeneration benutzen,

[1]) Ein vom Verf. untersuchter Kalkstein aus dem Königreiche Sachsen (Berggiesshübel) zeigte zwischen 1—2 Proc. Anthracit, dasselbe ein Kalkstein aus Venezuela (Süd-Amerika).

weil ja die Magnesia ebensogut wie der Kalk die äquivalente Menge Ammoniak entbindet. Ferner hat ein grösserer Gehalt an kohlensaurer Magnesia im Kalkstein nichts zu sagen, soweit es in Ammoniaksoda- und Zuckerfabriken nur auf die Herstellung eines gehaltreichen Saturationsgases ankommt, da ja Magnesiumkarbonat ebenfalls die äquivalente Menge Kohlensäure in Freiheit setzt.

Das Ausgangsmaterial zum Kalk bilden die verschiedenen vorbesprochenen Kalkgesteine, also kohlensaurer Kalk mit einigen accessorischen Beimengungen. Der exakten chemischen Untersuchung dieser Kalksteine, der vollständigen Analyse, lässt man zunächst einige technische Vorprüfungen vorangehen, um nach deren Befunde den Gang der genaueren Analyse einrichten zu können. Diese technischen Vorprüfungen bestehen in einer abgekürzten Bestimmung des Thongehaltes und in einer volumetrischen und titrirmetrischen Prüfung auf kohlensauren Kalk[1]).

1. Vorprüfungen.

1. Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kalk. Dieselbe ist eine volumetrische und erfolgt in der Weise, dass der fein gepulverte Kalkstein in einem geschlossenen Glasgefässe mittels Salzsäure zersetzt und die entwickelte Kohlensäure in einer Messröhre aufgefangen wird. Während hierbei kleinere Mengen von kohlensaurer Magnesia naturgemäss nicht unterschieden werden können, lassen sich grössere Mengen, schon über 4—5 Proc. Mg O, sofort mit Leichtigkeit am Apparate (Calcimeter) erkennen. Kohlensaure Magnesia entbindet bei der Zersetzung mittels Salzsäure ihre Kohlensäure weitaus schwerer und langsamer als kohlensaurer Kalk. Findet man also nach der sofortigen ersten Ablesung an der Messröhre noch eine successiv eintretende weitere Vermehrung des Gasvolumens, so deutet das mit unfehlbarer Sicherheit auf einen Gehalt an Magnesia über 3 Proc.

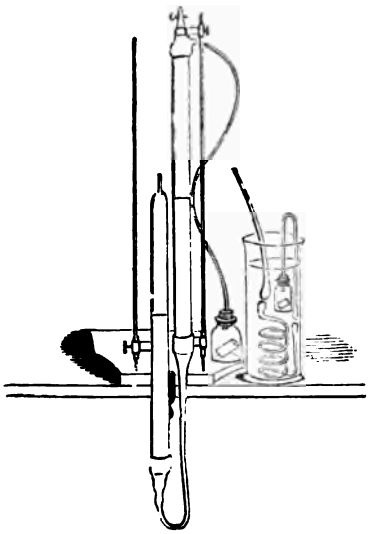
Als empfehlenswerthe Calcimeter sind vier Apparate zu nennen:

a) der Quecksilberapparat von Dittrich,
b) der Wasserapparat nach Scheibler-Dittrich,
c) der Baur'sche Apparat, verbessert von Cramer, in der vom Verfasser modificirten Form.
d) der Apparat nach Lunge und Marchlewski, welcher ohne jegliche Tabellen arbeitet und bereits im allgemeinen Theile beschrieben ist (S. 142 ff.).

[1]) Vor Beginn der Analysen ist auf Zusammenstellung eines guten Durchschnittsmusters zu achten. Man nimmt dazu aus verschiedenen Stellen des Bruches und von verschiedenen Steinen kleinere Stückchen, welche man zusammen zerstösst und einige Male siebt. Von diesem Durchschnitt theilt man ca. 100 g ab, welche dann nochmals im Achatmörser ganz unfühlbar-fein gerieben werden.

a) Der Quecksilber-Dittrich-Apparat, Fig. 119. — Dieser Apparat besteht aus zwei Röhren, welche beide mit einander durch einen drahtumsponnenen Gummischlauch mit einander in Verbindung stehen und von denen die eine mit einer Theilung 0—100 versehen ist. Letztere ist unbeweglich in zwei Haltern festgeklemmt, erstere beweglich: sie dient zum Ausgleich der Sperrflüssigkeit (Quecksilber) in beiden Röhren. Die Messröhre ist gegabelt: der eine Zweig ist mit einem Regulirungshahn versehen, der andere führt durch eine Bleischlange (im Kühlgefäss) hindurch zum Entwicklungsgefäss.

Fig. 119.



Nachdem der Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft ist, indem man alle Oeffnungen schloss und durch Herunterlassen der Ausgleichsröhre das Quecksilber etwas zum Sinken brachte, wird der eigentliche Versuch in folgender Weise durchgeführt.

Man bestimmt Barometer- und Thermometerstand und ermittelt darnach auf der folgenden Tabelle die abzuwägende Menge der zu untersuchenden Substanz.

Tabelle für die Gewichte

wenn ein Kubikcentimeter Kohlensäure ein Procent kohlensauren Kalk anzeigen

Temp. nach Celsius	Millimeter												
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	74
10°	0·4033	0·4044	0·4055	0·4067	0·4078	0·4090	0·4101	0·4112	0·4124	0·4135	0·4146	0·4158	0·41
11°	0·4015	0·4026	0·4038	0·4049	0·4060	0·4072	0·4083	0·4094	0·4106	0·4117	0·4128	0·4140	0·41
12°	0·3997	0·4008	0·4020	0·4031	0·4042	0·4054	0·4065	0·4076	0·4087	0·4099	0·4110	0·4121	0·41
13°	0·3979	0·3991	0·4002	0·4013	0·4024	0·4036	0·4047	0·4058	0·4069	0·4080	0·4092	0·4103	0·41
14°	0·3961	0·3973	0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4029	0·4040	0·4051	0·4062	0·4074	0·4085	0·40
15°	0·3943	0·3954	0·3965	0·3977	0·3988	0·3999	0·4010	0·4021	0·4032	0·4044	0·4055	0·4066	0·40
16°	0·3925	0·3936	0·3947	0·3958	0·3969	0·3980	0·3992	0·4002	0·4014	0·4025	0·4036	0·4047	0·40
17°	0·3906	0·3918	0·3929	0·3940	0·3951	0·3962	0·3973	0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4023	0·40
18°	0·3888	0·3899	0·3910	0·3921	0·3932	0·3943	0·3954	0·3965	0·3976	0·3987	0·3998	0·4009	0·40
19°	0·3869	0·3880	0·3891	0·3902	0·3913	0·3924	0·3935	0·3946	0·3957	0·3968	0·3979	0·3990	0·40
20°	0·3850	0·3861	0·3872	0·3883	0·3894	0·3905	0·3916	0·3927	0·3938	0·3949	0·3960	0·3971	0·39
21°	0·3831	0·3842	0·3853	0·3864	0·3875	0·3886	0·3897	0·3908	0·3919	0·3929	0·3940	0·3951	0·39
22°	0·3812	0·3823	0·3834	0·3844	0·3855	0·3866	0·3877	0·3888	0·3899	0·3910	0·3921	0·3932	0·39
23°	0·3792	0·3803	0·3814	0·3825	0·3836	0·3847	0·3857	0·3868	0·3879	0·3890	0·3901	0·3912	0·39
24°	0·3772	0·3783	0·3794	0·3805	0·3816	0·3826	0·3837	0·3848	0·3859	0·3870	0·3881	0·3891	0·39
25°	0·3752	0·3763	0·3774	0·3785	0·3796	0·3806	0·3817	0·3828	0·3839	0·3850	0·3860	0·3871	0·39

Beispielsweise: Bei 12° Celsius und 765 mm Druck ist 0,4250 g Substanz abzuwägen.

Die Substanz wird dann in das Entwickelungsgefäss eingegeben und in ein Säuregläschen werden 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 eingefüllt. Dann schliesst man den Gummistopfen des Entwickelungsgefässes, stellt das Quecksilber auf den Nullpunkt ein und schliesst nunmehr auch den Regulirungshahn. Darauf lässt man durch Neigen des Entwickelungsgefässes die Säure zur Substanz treten und gleicht je nach dem Sinken des Quecksilbers mittels Herunterlassen der Röhre das Niveau in beiden Röhren aus. Nachdem die Entwickelung aufgehört hat, lässt man 2—3 Minuten abkühlen, stellt genau auf gleiches Niveau ein und liest schliesslich an der Messröhre den Stand des Quecksilbers ab. Die Theilung ergiebt direkt Procente kohlensauren Kalk.

Indessen ist ein Theil Kohlensäure durch die gebildete Chlorcalciumlauge wieder resorbirt worden — wieviel, kann man nur durch jedesmalige direkte Versuche an dem betreffenden Apparate ermitteln![1]) —; dieser Absorptionskoëfficient ist dann jedesmal noch hinzuzuaddiren.

b) Der Wasserapparat nach Scheibler-Dittrich. — Dieser Apparat, Fig. 120, ist in seiner Zusammenstellung dem eigentlichen Quecksilber-Dittrich sehr ähnlich. Nur ist die Messröhre *a* nicht gegabelt, sondern mit einem Dreiweghahn *d* versehen. Als Sperrflüssigkeit ist

[1]) Die den Apparaten beigegebenen Absorptionstabellen sind sämmtlich unrichtig!

untersuchenden Substanz,

720–770 mm Barometerstand und den Temperaturen von 10—25 Grad Celsius.

Millimeter												Temp. nach Celsius
748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
0·4192	0·4203	0·4214	0·4226	0·4237	0·4248	0·4260	0·4271	0·4282	0·4294	0·4305	0·4317	10°
0·4173	0·4185	0·4196	0·4207	0·4219	0·4230	0·4241	0·4253	0·4264	0·4275	0·4286	0·4298	11°
0·4155	0·4166	0·4177	0·4189	0·4200	0·4211	0·4222	0·4234	0·4245	0·4256	0·4267	0·4279	12°
0·4137	0·4148	0·4159	0·4170	0·4182	0·4193	0·4204	0·4215	0·4227	0·4238	0·4249	0·4260	13°
0·4118	0·4130	0·4141	0·4152	0·4163	0·4175	0·4186	0·4197	0·4208	0·4220	0·4231	0·4241	14°
0·4099	0·4110	0·4122	0·4133	0·4144	0·4155	0·4166	0·4177	0.4188	0·4200	0·4211	0·4222	15°
0·4081	0·4092	0·4103	0·4114	0·4125	0·4136	0·4147	0·4158	0·4169	0·4181	0·4192	0·4203	16°
0·4061	0·4072	0·4083	0·4095	0·4106	0·4117	0·4128	0·4139	0·4150	0·4161	0·4172	0·4183	17°
0·4042	0·4053	0·4064	0·4075	0·4086	0·4097	0·4108	0·4120	0·4131	0·4142	0·4153	0·4164	18°
0·4023	0·4034	0·4045	0·4056	0·4067	0·4078	0·4089	0·4100	0 4111	0·4122	0·4133	0·4144	19°
0·4004	0·4015	0·4025	0·4036	0 4047	0·4058	0·4069	0·4080	0·4091	0·4102	0·4113	0·4124	20°
0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4028	0·4039	0 4050	0·4061	0·4072	0·4082	0·4093	0·4104	21°
0·3964	0·3975	0·3986	0·3997	0·4008	0·4019	0·4030	0 4041	0·4052	0 4062	0 4073	0·4084	22°
0·3944	0·3955	0·3966	0·3977	0·3988	0 3998	0·4009	0·4020	0·4031	0·4042	0·4053	0·4064	23°
0·3924	0·3935	0·3945	0·3956	0·3967	0·3978	0·3989	0·3999	0·4010	0·4021	0·4032	0·4043	24°
0·3904	0·3914	0·3925	0·3936	0·3947	0·3958	0·3968	0·3979	0·3990	0·4001	0·4012	0·4022	25°

hier Wasser vorgesehen, welches zweckmässig mit 1 Proc. Borsäure abgekocht und mit etwas Lackmustinktur ganz schwach röthlich gefärbt ist, um die Ablesung zu erleichtern. — Die Theilung der Röhre geht von 0—200; man wägt daher auch immer die doppelte Menge ab, wie auf der Tabelle zu *a* angegeben ist, und dividirt dann das gefundene Resultat durch 2.

c) Der Apparat von Baur, Fig. 121, hat mannigfache Wandlungen durchgemacht. Er wurde zunächst von Cramer verbessert, erhielt auch

Fig. 120.

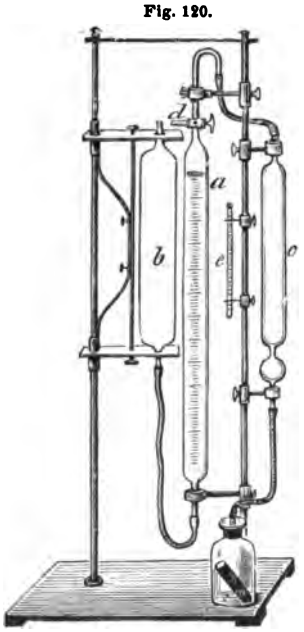
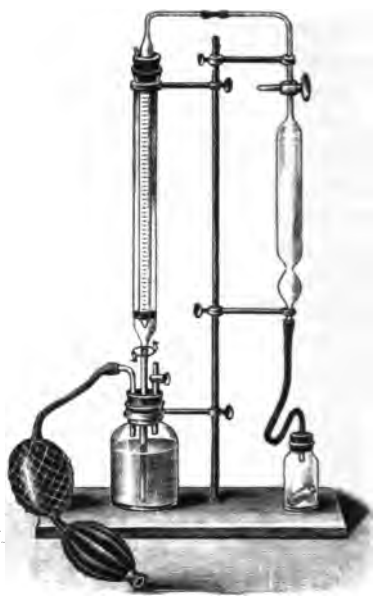


Fig. 121.



von diesem als Sperrflüssigkeit Petroleum, da die von Baur mitgegebene Sperrflüssigkeit Kohlensäure absorbirte. Bei den Versuchen damit im Laboratorium des Verfassers zeigte es sich aber, dass auch Petroleum Kohlensäure absorbirt. So wurde denn zum Wasser zurückgegriffen, das mit Borsäure abgekocht und mit Lackmus schwach gefärbt war[1]). Auch die Einrichtung des gelochten Säurekölbchens erwies sich als unpraktisch, da auch die Reinigung desselben nicht ganz einfach war. Der Apparat wurde vielmehr wieder dem Scheibler-Dittrich näher gebracht. Der Unterschied ist nur, dass nicht 2 Röhren neben einander stehen.

[1]) Bei den Wasserapparaten *b* und *c* muss man die Röhren innerlich sorgfältig mittels heisser Sodalösung und dann mittels koncentrirter Schwefelsäure von Fetttheilchen befreien, da sonst Tropfen an den Wandungen hängen bleiben.

sondern dass die Messröhre sich innerhalb der Ausgleichsröhre befindet, übrigens das einzige, was von dem ursprünglichen Baur-Apparat nachgeblieben ist. Die Theilung geht beliebig von 0—100 oder speciell für Cementfabriken von 50—100. Statt beim Arbeiten wie bei den vorstehenden Apparaten die Ausgleichsröhre herunterlassen zu müssen, öffnet man nur den Abflusshahn am unteren Ende der äusseren (Ausgleichs-) Röhre und lässt entsprechend dem Sinken des Wassers in der inneren Messröhre an Wasser so viel ausfliessen, dass die Niveaus in beiden Röhren gleichstehen.

Von den vorbeschriebenen Apparaten arbeitet der Quecksilber-Dittrich am genauesten, doch ist er auch der difficilste und bei Undichtwerden schwierig wieder herzustellen. Am bequemsten und einfachsten ist bei recht guter Genauigkeit der letzte Apparat in der beschriebenen Modifikation[1]).

2. Zur titrirmetrischen Bestimmung des in einem Kalkstein enthaltenen kohlensauren resp. Aetzkalkes wägt man 1 g der Substanz in ein Kölbchen, übergiesst mit etwas Wasser und lässt langsam 25 ccm Normalsalzsäure (vgl. S. 81 ff.) zufliessen, indem man als Indikator Cochenillelösung benutzt. Vor gänzlicher Rücktitrirung mittels Halbnormalammon oder Normalnatronlauge kocht man eben einmal kurz auf, um alle Kohlensäure auszutreiben und titrirt erst dann vollständig aus, nachdem man zuvor hat erkalten lassen. Für die Zurückrechnung setzt man dann 2 ccm Halbnormalammon oder 1 ccm Natronlauge gleich 1 ccm Normalsalzsäure und zieht diese verbrauchten Mengen von den angewendeten 25 ccm Salzsäure ab. Da 20 ccm Normalsalzsäure genau 1 g reinem kohlensauren Kalk entsprechen, so hat man die verbrauchten Kubikcentimeter nur mit 5 resp. mit 2,8 zu multipliciren, um den Gehalt der untersuchten Substanz an kohlensaurem Kalk resp. an Aetzkalk zu finden. Also z. B. 12,7 ccm Säure = 63,5 Proc. $CaCO_3$ resp. 35,56 Proc. CaO.

3. Hat man mittels Calcimeters oder durch Titriren gefunden, dass ein Kalkstein einen erheblicheren Gehalt an Thon hat, so ist es rathsam, auch diesen thonigen Antheil wenigstens technisch-analytisch festzustellen. Zu diesem Zwecke wägt man 2 g des gepulverten Kalksteins (also Mergels) in eine halbkugelförmige Porzellanschale von ca. 14—15 cm Durchmesser ein, füllt zur Hälfte mit destillirtem Wasser und giebt ca. 10 ccm Salzsäure hinzu. Nachdem man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hat, erhitzt man dieselbe und lässt die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen. Alsdann fällt man mit einem geringen Ueberschuss von Am-

[1]) Das Verfahren von Lunge und Marchlewski (S. 142 ff.) arbeitet nicht nur mit einer von keinem der oben beschriebenen irgend wie erreichten Genauigkeit, sondern auch ebenso leicht und schnell wie diese. G. L.

moniak die etwa gelösten Sesquioxyde (Al_2O_3 und Fe_2O_3), filtrirt in ein glattes Filter und wäscht nur unvollkommen aus, etwa 3—4 Mal. Das Filter nebst Niederschlag wird ganz schwach getrocknet und der Niederschlag durch vorsichtiges Abtupfen vom Filter losgelöst und dann im Platintiegel bei ganz dunkler Rothgluth scharf getrocknet. Resultate recht befriedigend, innerhalb $^1/_4$ Proc. liegend, Zeitdauer ca. $1^1/_2 - 2$ Stunden.

a. Exakte Analyse.

Für die exakte Analyse kommen folgende Bestandtheile im Kalkstein in Betracht: Glühverlust (Wasser, Kohlensäure und Bitumen), Silikate und zwar zusammen Kieselsäure + Thonerde + Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure. Ferner ist unter Umständen eine Trennung von Wasser und Kohlensäure erwünscht, während bei den reineren Kalksteinen, d. h. solchen mit ca. 4—5 Proc. Gesammtsilikat, eine Trennung der einzelnen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd überflüssig ist. Eine derartig weitergehende Trennung ist nur bei Kalksteinen mit mehr als 5 Proc. Gesammtsilikat geboten und wird für hydraulische Kalke sehr oft verlangt. Diese ganz eingehende Analyse kommt noch später beim Cement und Thon zur Besprechung.

Für die oben angesetzten Untersuchungen beschafft man sich zunächst wieder und zwar möglichst persönlich an Ort und Stelle ein gutes Durchschnittsmuster. Der Laie vermag nur in den seltensten Fällen wirklich passende Proben zu entnehmen. — Zu diesem Zwecke lässt man im Bruche zunächst das zu Tage anstehende Gestein, welches meist verwittert ist, abschlagen und wählt aus dem darunter resp. dahinter befindlichen Material eine nicht zu kleine Probe aus. Soll das Material auch auf Grubenfeuchtigkeit untersucht werden, so muss es unbedingt sofort luftdicht in einem Glasgefäss verschlossen werden.

Die Grubenfeuchtigkeit muss dann auch möglichst bald bestimmt werden. Man wägt dazu ca. 100 g des Materials ab und bringt dieselben in eine weite Glasröhre hinein, durch welche man zunächst mittels Wasserstrahlgebläses trockne Luft von gewöhnlicher Temperatur hindurchsaugt. Man ermittelt damit die eigentliche Grubenfeuchtigkeit. Erst wenn diese bei wiederholten Wägungen konstant bleibt, geht man dazu über, auch die Feuchtigkeit des lufttrocknen Steines zu bestimmen, indem man das Material nunmehr in einen Trockenschrank[1] bringt und ca. 2 Stunden lang bei 105° C. trocknet.

[1]) Der weitaus beste Trockenschrank für die Untersuchungen der Mörtelmaterialien ist derjenige von Thörner, Fig. 122, vom Verf. in No. 1 der Zeitschrift „Stein und Mörtel", 1897, beschrieben. Derselbe ist im inneren Theil aus Porzellan, welches, weil durch Salzsäuredämpfe nicht angreifbar, ein sehr sauberes Arbeiten ermöglicht. Preis je nach Grösse 40—45 M.

Kommt es nicht darauf an, den Trockenverlust zu ermitteln, so kann das Trocknen des Materials auch ganz einfach auf einer eisernen Platte vor sich gehen.

Von der gut getrockneten Substanz wägt man 2 g in einen Platintiegel hinein und ermittelt durch Glühen derselben den Gesammtglühverlust an Wasser, Kohlensäure und Bitumen. Die Bunsenflamme wird dabei erst nach und nach, etwa im Laufe von 15 Minuten, bis zu voller Höhe aufgeschraubt und zunächst das Glühen weitere 15 Minuten auf voller Flamme fortgesetzt. Darnach wird der Tiegel auf ein Gasgebläse oder ebenso gut auf eine Barthel'sche Benzingebläselampe gebracht und das Glühen nochmals 30 Minuten vervollständigt. Nach dieser Zeit kann man absolut sicher sein, dass auch die letzte Spur von

Fig. 122.

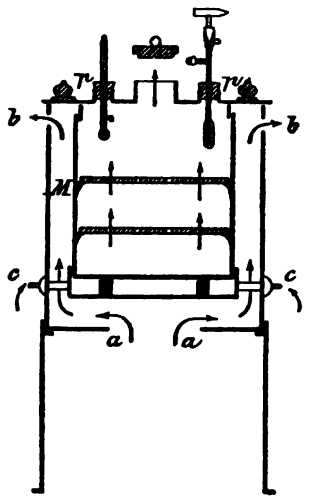


Fig. 123.

Kohlensäure ausgetrieben ist. Man lässt erkalten und wägt nach etwa 10—15 Minuten. Länger soll man nicht damit warten, da die vorliegenden Materialien sehr hygroskopisch sind.

Die geglühte Substanz wird aus dem Tiegel in eine geräumige Porzellanschale gebracht, mit wenig Wasser übergossen und sofort mit Salzsäure zersetzt.

Will man die einzelnen Komponenten des Gesammtglühverlustes direkt ermitteln, so hat man zunächst den Wassergehalt in der Weise zu bestimmen, dass man 10 g der Substanz mit 200 g Bleiperoxyd mischt, in einem schwer schmelzbaren Kaliglasrohr durch Erhitzen zersetzt und unter Durchleiten von getrockneter Luft das ausgetriebene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumröhrchen auffängt und somit direkt bestimmt.

Die Prüfung auf Kohlensäure[1]) geschieht am besten mittels des Mohr'schen Apparates, Fig. 123. Derselbe besteht aus einem kleinen Kölbchen von ca. 75 ccm Fassungsvermögen. Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen geht einerseits ein Trichterrohr mit Quetschhahn und andererseits ein Chlorcalciumröhrchen. Man wägt 1 g Substanz in das Kölbchen ein, bedeckt mit wenig Wasser, füllt den Trichter mit 10 ccm Salzsäure und wägt das Ganze. Hierauf lässt man vorsichtig die Säure zur Substanz treten, bis dieselbe völlig zersetzt ist und treibt den letzten Rest von Kohlensäure durch gelindes Anwärmen des Apparates (nicht über 75° C.!) am besten auf dem Wasserbade aus. Nach genügender Abkühlung wägt man zurück: der gefundene Gewichtsverlust ergiebt direkt den Gehalt an vorhanden gewesener Kohlensäure[2]).

Auf diese Weise ist Wasser und Kohlensäure direkt bestimmt; der etwa noch übrige Rest an Glühverlust ist auf Rechnung von Bitumen zu setzen. — Die beschriebenen Methoden genügen für die Zwecke der technischen Praxis vollkommen.

Die Untersuchung der im Platintiegel geglühten und dann in der Porzellanschale zersetzten Substanz wird in folgender Weise fortgeführt.

a) Unzersetztes (Thon und Sand), Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd. Der Inhalt der bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser aufgefüllten Porzellanschale (von ca. 500 ccm Inhalt) wird zum Kochen erhitzt und noch auf dem Feuer mit Ammoniak versetzt, bis zur deutlich alkalischen Reaktion (Lackmuspapier!). Hiernach wird die Schale sofort von der Flamme genommen und der Inhalt einmal umgerührt, worauf sich die gebildeten Niederschläge sehr rasch absetzen werden. Dieselben werden ohne Dekantiren in einen Literkolben abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis jede Spur von Chlorammonium beseitigt ist (Prüfung mit Silbernitrat!)[3]). Man hüte sich, beim Auswaschen den Niederschlag im Filter mit der Spritzflasche aufzurühren, da in diesem Falle sehr leicht Kieselsäure durch das Filter hindurchgeht. Nach vollständigem Auswaschen wird das Filter mitsammt den

[1]) Die Prüfung auf Kohlensäure kann natürlich zugleich mit der vorstehenden Wasserbestimmung ausgeführt werden, indem man noch einen Kaliapparat mit Kalilauge vorlegt und diesen vor wie nach dem Versuche wägt.

[2]) Der Herausgeber kann nicht umhin zu betonen, dass nach seiner Ansicht obige Methode, wie alle auch mit viel genaueren Apparaten arbeitenden, bei denen die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust bestimmt wird, sehr wenig Zutrauen verdienen und dass die direkte Bestimmung der Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege, wie schon S. 607 (Anm.) bemerkt, nicht nur ungleich genauer, sondern auch schneller vor sich geht. G. L.

[3]) Die Silbernitratlösung muss stets mit ca. 3 Proc. Salpetersäure versetzt sein, um etwa vorhandenes Ammoniak in der zu prüfenden Flüssigkeit abzustumpfen.

Niederschlägen sofort noch feucht in einem Platintiegel eingeäschert und etwa 10 Minuten auf voller Bunsenflamme geglüht.

Der Literkolben mit der Filterflüssigkeit wird nach gehöriger Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit durch tüchtiges Umschütteln gehörig gemischt und dann zu je zweimal 500 ccm herauspipettirt. Der eine Theil dient zur Prüfung auf Kalk und Magnesia, der andere zur Ermittelung der Schwefelsäure.

b) Kalk. Die 500 ccm Flüssigkeit für die Kalkbestimmung werden in einem Becherglase von ca. 1000 ccm Fassungsvermögen zum Kochen erhitzt, nachdem sie vorher mit Salzsäure wieder angesäuert worden waren. Letzteres geschieht aus dem Grunde, zu verhindern, dass in der ammoniakalischen Lösung sich kohlensaurer Kalk ausscheidet, welcher mit grosser Vorliebe durch das Filter geht. Während dann die Flüssigkeit im Kochen ist, fällt man den Kalk durch Zusatz von fester Oxalsäure.

Die Berechnung hierfür ist die folgende: Die zweibasische Oxalsäure $C_2O_4H_2$, $2\,H_2O$ bindet 1 Aequivalent des zweiwerthigen Calciums nach der Formel:

$$C_2O_4H_2,\ 2\,H_2O + CaO = C_2O_4Ca + 3\,H_2O.$$

Das Molekulargewicht der Oxalsäure ist 126, dasjenige des Kalkes 56; es sind also auf 56 Gewichtstheile Kalk 126 Gewichtstheile Oxalsäure zu nehmen, resp. auf 1 Ca O ca. 2,25 $(COOH)_2 . 2\,H_2O$. Unter Zurechnung des erforderlichen Ueberschusses wird man das obige Verhältniss wie 1 : 3 setzen. Hierbei ist nicht zu vergessen, auch die etwa vorhandene Magnesia als Kalk mit in Rechnung zu ziehen; da oxalsaurer Kalk in Chlormagnesiumlösung etwas löslich ist, so muss eben auch die Magnesia vollständig in oxalsaure Magnesia übergeführt werden.

Die Menge an Kalk und Magnesia kann man nun leicht durch die Vorprüfungen speciell im Calcimeter annähernd ermitteln, so dass man im Stande ist, recht genau mit der nöthigen Menge Oxalsäure zu fällen. Bei der Fällung selbst verfahre man sehr vorsichtig; wollte man in die kochende Flüssigkeit sofort die ganze Menge Oxalsäure eingeben, so könnte leicht ein Ueberschäumen eintreten. Man giebt also nur einzelne Krystalle in das Becherglas oder rührt erst mit einem Glasstabe um.

Unmittelbar nach Zusatz der Oxalsäure fügt man etwas Ammoniak im Ueberschuss hinzu und lässt dann, möglichst in der Wärme (Sandbad), über Nacht stehen.

In dieser Weise der Fällung erübrigt sich, wie Verfasser aus vielen hunderten Parallelversuchen feststellen konnte, vollständig die doppelte Fällung des Kalkes, wie solche oftmals empfohlen wird. Die Fehler betrugen im Mittel noch nicht $^1/_{10}$ Proc.

Bei richtiger Durchführung dieser Art des Fällens ist man auch

fast absolut vor dem sonst so unangenehmen Durchlaufen des Kalkniederschlages durch das Filter sicher.

Am andern Tage, frühestens aber nach 6 Stunden, filtrirt man den oxalsauren Kalk ab und wäscht mit kaltem Wasser, bis jede Spur von Chlorammonium beseitigt ist. Bei vorsichtiger Hantirung kann man dann das Filter nebst dem Niederschlage sofort noch feucht zur Einäscherung bringen. Der Einäscherung folgt dann ein halbstündiges Glühen über der Gebläselampe, wobei der oxalsaure Kalk vollständig in Aetzkalk, Ca O, übergeführt wird.

Die theilweise Ueberführung des oxalsauren Kalkes durch schwächeres Glühen in kohlensauren Kalk, unter eventueller Anwendung von Ammoniumkarbonat, ist zu verwerfen, da diese Methode nicht genügend sichere Resultate giebt. Die Befürchtung, nicht den sämmtlichen oxalsauren Kalk durch das starke Glühen in Aetzkalk überführen zu können, ist völlig grundlos und von der Praxis längst widerlegt.

c) Magnesia. Das Filtrat vom Kalkniederschlage säuert man wiederum etwas mit Salzsäure an und dampft bis auf etwa 250 ccm ein. Das Ansäuern findet statt, um die Ausscheidung von Magnesiasalzen beim Eindampfen zu verhindern. Die eingedampfte Flüssigkeit wird in ein Becherglas von etwa 600 ccm Fassungsvermögen eingegeben, bis zum völligen Erkalten stehen gelassen und dann zu $^1/_5$ ihres Volumens mit Ammoniak (25 %) versetzt. Durch weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natron fällt man schliesslich die Magnesia als pyrophosphorsaure Ammoniakmagnesia, welche zu ihrer völligen Ausscheidung allermindestens eines Zeitraumes von 12 Stunden bedarf. Darnach filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, welchem $^1/_5$ Ammoniak zugesetzt ist. Bei der Prüfung mit Silbernitrat, ob völlig ausgewaschen ist, soll gerade noch ein eben sichtbares, weisslich-bläuliches Opalisiren eintreten. Der Niederschlag wird mit dem Filter vorsichtig getrocknet und dann so weit wie möglich vom Filter abgelöst. Das Filter wird dann zunächst für sich in einer Platindrahtschlinge an offener Flamme verbrannt und erst die Asche wieder mit dem Magnesia-Niederschlage vereinigt. Beide werden nun zusammen in einem kleinen Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) geglüht, event. unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiss ist. Gegebenenfalls ist das Glühen, auch unter Anwendung der Gebläselampe, zu wiederholen. Auf keinen Fall dürfen schwärzliche Punkte nachbleiben, während ein bläulich-grauer Schimmer ohne Einfluss auf das Resultat ist, welches meist um $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Proc. zu hoch ausfällt.

d) Schwefelsäure. Die zweiten 500 ccm des Literkolbens werden zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Hat der Augenschein gelehrt, dass Schwefelkies im Kalkstein vor-

handen ist, so muss die Vorarbeit in etwas anderer Weise vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke verwendet man von dem bei 105° C. getrockneten Material, ohne aber dasselbe zu glühen. Es werden 2 g davon in eine geräumige Porzellanschale eingewogen und sofort mit Bromwasser übergossen. Nach und nach lässt man dann in der Kälte etwa 25 bis 30 ccm Salzsäure einfliessen zur Zersetzung der Substanz; hierbei wird der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff oxydirt. Eine grössere Anzahl von Parallelversuchen mit der Winkler'schen Absorptionsschlange hat gelehrt, dass die Oxydation des Schwefelwasserstoffs in der obigen Weise eine durchaus vollständige und keinerlei Verlust zu befürchten ist. — Nach völliger Zersetzung filtrirt man vom Niederschlage ab und hat im Filtrate die Gesammtmenge an Schwefelsäure.

Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, event. mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mittels kochender Chlorbaryumlösung als schwefelsaurer Baryt gefällt. Der Niederschlag bildet sich bei geringen Mengen erst innerhalb einiger Stunden. Man wartet daher mit dem Filtriren wenn möglich bis zum übernächsten Tage. Dann wird filtrirt und bei stärkerem Niederschlage mit warmem Wasser, bei geringem Niederschlage mit kaltem Wasser ausgewaschen. Als Filter ist dasjenige von Schleicher & Schüll, Düren, No. 589, Blauband, sehr zu empfehlen. Es filtrirt freilich etwas langsam, lässt aber äusserst selten von dem Niederschlage hindurch. Hat man dies Papier nicht zur Verfügung, so betupft man das Filter mit Ammoniumacetatlösung. Andernfalls wird es sehr häufig vorkommen, dass der Niederschlag immer wieder und wieder durch das Filter hindurchgeht.

Nach gehörigem Auswaschen[1]) verbrennt man das nasse Filter nebst Niederschlag im Platintiegel.

Will man neben Schwefelsäure den Schwefel für sich bestimmen, so arbeitet man 2 Analysen nebeneinander: die eine ohne, die andere mit Bromwasser. Dann berechnet man zunächst den Gesammtgehalt an Schwefelsäure, zieht hiervon denjenigen der eigentlichen Schwefelsäure ab und rechnet den Rest auf Schwefel um.

B. Aetzkalk.

Der Aufbereitungsprocess des Kalkes ist theoretisch ein sehr einfacher, wenngleich die Praxis oftmals nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet. Das ganze Verfahren koncentrirt sich zunächst im Brennen des Kalkes, welches zwischen 700—1200° stattfindet. Die Austreibung der Kohlensäure beginnt bereits etwas über 400° C. Je dichter und reiner

[1]) Prüfung mit Schwefelsäure auf Baryum ist unzureichend; man prüft also mit Silbernitrat auf Chlor.

der Kalkstein, um so schwerer brennt er sich; dafür aber ergiebt ein solcher Kalkstein wieder einen besseren, d. h. sich leichter und reichlicher löschenden Kalk.

Soll der gebrannte Kalk zu Bauzwecken verwendet werden, so erfolgt sein Versand meist als Stückkalk; andernfalls muss der Kalk erst auf geeigneten Mahlapparaten künstlich gepulvert oder durch Ablöschen mit wenig Wasser (kurzes Eintauchen in solches!) in Kalkhydrat übergeführt werden.

Die Baupraxis unterscheidet den Luftkalk in fetten und mageren Kalk, je nachdem er beim Löschen ein mehr oder weniger grösseres Volumen giebt. Man rechnete z. B. früher auf 1 Cbm Kalk bei Fettkalk auf etwa 2,7 Cbm, bei Magerkalk auf 1,8 Cbm Ausbeute an steifem Kalkbrei. Der Unterschied zwischen beiden ist sowohl für das Auge wie das Gefühl recht wohl bemerkbar: Fettkalk sieht rein weiss aus und fühlt sich fettig an, ist geschmeidig und „unfühlbar" zwischen den Fingern, Magerkalk sieht grau aus und zeigt zwischen den Fingern beim Anfühlen Körnchen und Sand und unabgelöschte Theilchen.

Da gebrannter Kalk an der Luft ausserordentlich begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, so hat die Entnahme von wirklich stimmenden Mustern am zweckmässigsten am Ofen selbst zu geschehen und müssen die gezogenen Proben sofort luftdicht in einer Flasche verschlossen werden. Kleinere Brocken sollen thunlichst verworfen werden; am besten nimmt man die Proben aus der Mitte grösserer Stücke, welche zu diesem Zwecke zu zerschlagen sind.

Die exakte chemische Analyse des Kalkes geschieht in ganz derselben Weise, wie bereits beim Kalkstein beschrieben[1]). Auch der Glühverlust muss bestimmt werden, da trotz aller Vorsicht die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure nicht ausgeschlossen ist.

Die technischen Prüfungen des Kalkes speciell für Bauzwecke sind im Wesentlichen die folgenden:

a) Stehvermögen,
b) Löschfähigkeit,
c) Ausgiebigkeit.

a) Stehvermögen. Weniger für die Qualität des Kalkes als solche, als vielmehr für die praktischen Bedürfnisse der Aufbewahrung und des Versandes von Stückkalk ist es vortheilhaft zu wissen, wie lange Zeit ein solcher Kalk braucht, um sich durch freiwillige Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure selbst abzulöschen und zu zerfallen. Je länger die Zeit, welche ein Kalk dazu braucht, um so besser ist es für den Kalkbrenner: er kann die Waare länger auf Lager halten und weiter versenden.

[1]) Vgl. eine einfache Bestimmung des freien CaO und der CO_2 S. 427. G. L.

b) Löschfähigkeit. Hartgebrannter, reiner Kalk soll sich bei der Behandlung mit Wasser unter Wärmeentwicklung rasch und vollständig ablöschen.

Geschieht diese Behandlung mit Wasser nur ganz kurze Zeit (Eintauchen auf 1—2 Minuten, bis der Kalk sich eben mit Wasser vollgesogen hat!) und in geringem Maasse, so bildet sich Kalkhydrat, indem der Kalk nach und nach zu einem feinen, unfühlbaren Pulver vom specifischen Gewichte 2,08 zerfällt. Erfolgt die Behandlung mit viel Wasser und in längerer Dauer (in der Mörtelpfanne), so quillt der Kalk nach und nach zu einem steifen Brei auf: er „gedeiht". Letzteres Verfahren ist das auf der Baustelle übliche.

c) Ausgiebigkeit. Je nach der Reinheit und Dichte des Kalkes ist das Aufquellen und Gedeihen, d. h. die Ausgiebigkeit eine mehr oder minder grössere.

Nachdem der Verkauf des Stückkalkes in neuerer Zeit mehr und mehr nach Gewicht erfolgt, ist auch die Ausgiebigkeitsprüfung eine sehr einfache geworden, wenn man das Mörtelvolumenometer von Dr. Michaelis (Fig. 124) dazu benuzt. Der Apparat ist sehr bequem, handlich und in seinen Resultaten, wie Verfasser in vielen Untersuchungen feststellen konnte, mehr als hinreichend genau. Nur sollten die Grössenverhältnisse nicht so klein sein und die Benutzung von 100 g, nicht bloss von 50 g Kalk gestatten.

Fig. 124.

Der Apparat besteht aus einer Messingdose von genau 400 ccm Fassungsvermögen, auf welche eine graduirte Glasröhre luftdicht aufgeschraubt werden kann. Die Theilung auf der Röhre geht von 200 bis 300 ccm.

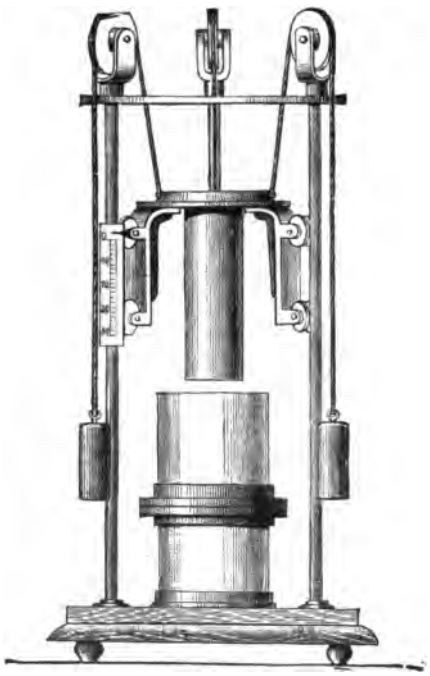
Zur Ausführung des Versuches bringt man ein Stück Kalk von genau 50 g[1]) in die Dose und giebt für den Vorversuch 120 g Wasser auf: die richtige Menge Wasser kann nur durch ein paar Versuche ermittelt werden. Nun bedeckt man sofort mit einem Uhrglase und erwärmt auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den sich bildenden Kalkbrei durch kurzes, hartes Aufstossen des Gefässes zusammenrüttelt. Sobald der Kalkbrei anfängt, Schwindungsrisse zu bekommen, lässt man abkühlen und schraubt den Deckel auf. Dann giebt man mittels einer Vollpipette 200 resp. 300 ccm Wasser auf und liest nun direkt das Volumen des erhaltenen Kalkbreies ab.

[1]) Bei hydraulischem Kalk: 100 g Kalk und zunächst 200 g Wasser.

Das Gewicht des normalen Kalkbreies schwankt zwischen 1350 bis 1450 g für 1 Liter.

Will man nicht vom Gewichte, sondern vom Volumen des Kalkes, d. h. natürlich von dem wirklichen Volumen, also einer bestimmten Raumeinheit ausgehen, so taucht man das Kalkstückchen, 50 g, rasch in geschmolzenes Paraffin und berechnet in entsprechender Weise den Paraffinüberzug. Auf diese Art ergiebt sich ein Ausgiebigkeitskoëfficient zwischen 3,0—4,5. Die Volumprüfung mit Hohlräumen, Hektolitergewicht, ist ganz unzuverlässig und darum durchaus zu verwerfen.

Fig. 125.



Die Menge Wasser, welche der Kalk bei seiner Ueberführung in Kalkhydrat resp. in Kalkbrei aufnimmt, ist sehr verschieden und hängt schliesslich wesentlich von seiner Reinheit ab. Statt der obigen direkten Ausgiebigkeitsbestimmung hat früher Stingl ein indirektes Verfahren eingeführt und die Kalkqualität nach der Wasserkapacität gemessen. Er prüfte, wie viel Wasser (dem Gewichte nach) ein bestimmtes Quantum Kalk (von der Dichte 2,3) aufnehmen könne, um einen dünnen Kalkbrei von bestimmter Konsistenz zu bilden, und bestimmte dann die Dichte dieses Kalkbreies. Mit Hülfe dieser beiden Daten berechnete er dann die Volumvermehrung des betreffenden gebrannten Kalkes.

Dies Verfahren giebt leider den schwankenden Begriff „Kalkbrei von bestimmter Konsistenz"; diese letztere lässt sich aber für dünne Kalkbreie nicht exakt genug ermitteln. Auch erforderte dies Verfahren viel mehr Zeit und Mühe als der direkte Versuch mit dem Mörtel-Volumenometer.

Aus gemeinsamen Untersuchungen von Tetmajer, Hauenschild und Michaëlis ergab sich übrigens, dass der Konsistenzgrad eines Luftkalkbreies keine unmittelbare Funktion seines Wassergehaltes ist.

Als Normalkonsistenz für Kalkbrei gilt übrigens bis auf Weiteres diejenige Steifheit, die bei eben eingetretener Rissebildung des Breies

von „Rüdersdorfer Kalk“ einen Piston à la Vicat-Nadel von 2 kg Gewicht 25 mm tief eindringen lässt. Die Handhabung desselben ist eine sehr einfache und ergiebt sich von selbst nach der Abbildung Fig. 125.

C. Kalkmörtel.

Kalk wird nun in der Baupraxis niemals rein verwendet, da er in diesem Zustande niemals auch nur einigermaassen nennenswerthe Festigkeiten erlangt. Kalk ist darum ein sogenanntes „unselbstständiges“ Mörtelmaterial; die Fähigkeit zu erhärten wird ihm erst durch Zusatz von Sand. Dieser lockert den plastischen Kalkbrei und macht ihn für den Einfluss der Kohlensäure in der Luft zugänglich. Durch Aufnahme von Kohlensäure geht dann der Kalk wieder in kohlensauren Kalk über; die ganze Erhärtung beruht also auf einer chemischen Rückbildung, ganz ähnlich wie auch beim Gyps. Es ist nun klar, dass mit grösserer Reinheit der Kalk auch einen grösseren Sandzusatz verträgt und doch trotzdem in seiner Festigkeit nicht nur keine Einbusse erleidet, sondern im Gegentheil noch besser wird.

Man wird also den Kalkmörtel zum Ausweis seiner Güte auch noch Festigkeitsproben zu unterwerfen haben, wie solche genauer beim Cement beschrieben sind. Und zwar müssen diese Untersuchungen sich wesentlich auf die relativen Festigkeiten mit verschiedenem, d. h. also steigendem Sandzusatz erstrecken. Die üblichen Sandzusätze sind nun auf 1 Kalk entsprechend 3, 4 und 5 Theile Sand. In der Praxis ist nun üblich, diese Mörtelmischungen nach Maass vorzunehmen. Für exakte Prüfungen ist dies natürlich unzulässig; selbst Mischungen nach Gewichtstheilen, Kalkbrei zu Sand, sind nicht als scharf genug anzuerkennen. Man prüft vielmehr neuerdings in der Weise, dass die Mörtelmischung aus einer Anzahl von Gewichtstheilen Sand pro Einheit der im Kalkbrei von Normalkonsistenz enthaltenen festen Substanz hergestellt wird. Man geht also dabei von dem Glührückstand im Kalkbrei aus, welcher ca. $^1/_3$ des Gesammtgewichtes ausmachen soll.

Die Festigkeiten[1]), welche der Luftkalkmörtel erlangt, sind keine hohen; man rechnet bei gutem Kalk nach 28 Tagen

auf eine Festigkeit bei	3	4	5	Theilen Sand
für Zug auf	3—4	4—5	$3^1/_2$—$4^1/_2$	kg pro 1 qcm
für Druck auf	9—16	12—20	10—18	

[1]) Die Festigkeiten werden zweckmässig nach dem Michaëlis'schen Verfahren auch auf Lochung geprüft, wie solches beim Portlandcement noch des Näheren ausgeführt ist.

Nun sind in letzter Zeit in den meisten grösseren Städten Mörtelwerke entstanden, welche gleich den fertigen Mörtel auf die Baustelle liefern. Zur Kontrole, ob diese fertigen Mörtelmischungen auch den richtigen Kalkgehalt haben, sind von Dr. Frühling und von Dr. Holmblad zwei Methoden angegeben worden, welche ziemlich leicht ausführbar sind und auch ganz brauchbare Resultate ergeben.

a) Verfahren von Dr. Frühling[1]): Ein oben und unten offener, genau 100 ccm fassender Hohlwürfel aus Zinkblech wird nach Aufsetzen auf eine glatte Unterlage vollständig (unter Vermeidung von Hohlräumen) mit dem zu untersuchenden Mörtel gefüllt und der über den äusseren Rand tretende Ueberschuss durch Abstreichen entfernt.

Hierauf wird der Mörtelinhalt des Würfels durch einen Blechtrichter unter Vermeidung jeglichen Verlustes in eine verschliessbare Flasche gefüllt, und der an Würfel und Trichter haftende geringe Rückstand mit genau 150 ccm Salmiaklösung, welche inzwischen in einem kalibrirten Standgefässe abgemessen wurden, in die Flasche nachgespült. Sodann wird nach Abnehmen des Trichters die Flasche mit einem eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und einige Zeit kräftig geschüttelt, bis Mörtel und Salmiaklösung innig gemischt sind. Jetzt lässt man die Flasche ca. 15 Minuten in gut verschlossenem Zustande ruhig stehen, damit sich der Sand von der den Kalk gelöst enthaltenden Flüssigkeit möglichst vollkommen trenne. Es ist jedoch nicht erforderlich, dass die über dem Sande stehende Lösung ganz klar wird; die etwa in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden voluminösen Flocken üben auf den weiteren Gang des Verfahrens keinen wesentlichen Einfluss aus.

Von der über dem Sande stehenden Flüssigkeit misst man sodann in dem Standglase genau 100 ccm ab, giesst das abgemessene Quantum in eine Porzellanschale, welche bereits mit 400—500 ccm Wasser bis etwa zur Hälfte gefüllt ist und färbt die Flüssigkeit mit ca. 20 Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung intensiv roth. Hierauf bringt man die Schale sogleich unter eine 200 ccm fassende Bürette, die inzwischen mit Salzsäure von einem bestimmten Stärkegrade bis zum Nullpunkte gefüllt ist, und lässt durch Oeffnen des Quetschhahnes Salzsäure aus der Bürette unter Umrühren in die Schale fliessen und zwar bis zu dem Punkte, wo die intensiv rothe Farbe der Flüssigkeit in eine schwach gelbliche übergeht.

Die Zahl der verbrauchten ccm Salzsäure entspricht genau den kg Kalk, welche in einem Cbm des geprüften Mörtels enthalten waren, sodass also bei 130 ccm bis zur Reaktion verbrauchter Säure 130 kg Kalk in 1 Cbm Mörtel enthalten sind.

[1]) Thonind.-Ztg. 1884, S. 393.

Um dieses ohne Rechnung sich ergebende Resultat herbeizuführen, muss die Salzsäure von einer solchen Stärke sein, dass je 1 ccm = 0,05 g CaO (Calciumoxyd, gebrannter ungelöschter Kalk) äquivalent sei.

In derselben Weise kann natürlich auch eingelöschter Grubenkalk auf seinen Festgehalt kontrolirt werden, wenn man ein abgemessenes Volumen oder ein abgewogenes Quantum der Untersuchung mit dem Apparate unterwirft. Die Resultate schwanken nicht mehr als um etwa $^1/_2$ Proc.

Frühling geht bei dieser seiner Methode von der Eigenschaft des Kalkhydrates aus, Ammoniaksalze schnell zu zersetzen.

b) Noch einfacher und handlicher ist das Verfahren von Dr. Holmblad[1]). Dasselbe beruht ebenfalls darauf, dass Calciumhydroxyd alkalisch reagirt, sodass also z. B. Lackmus dadurch blau, Rosolsäure roth gefärbt wird, während letztere durch Salzsäure eine gelbe Färbung annimmt. Die Salzsäure ist so gestellt, dass 1 ccm Säure 0,05 g $Ca(OH)_2$ neutralisirt resp. 1 Proc. gelöschten Kalk angiebt. Der Messapparat, mit welchem die Probe entnommen wird, hat einen kubischen Inhalt, welcher 5 g Mörtel mit 14 % Wasser entspricht. Das Gewicht des darin enthaltenen trockenen Mörtels entspricht also bei diesem Wassergehalt $0{,}86 \times 5 = 4{,}3$ g. Dieser Procensatz an Wasser ist nämlich für Mörtel der mittlere, und Abweichungen nach der einen oder der anderen Seite werden die Genauigkeit des Resultates nicht erheblich beeinflussen.

Der Apparat besteht aus drei Theilen: dem Probenehmer, dem Probeglas und der Flasche mit Normalsäure.

Der Probenehmer ist ein kleiner Cylinder aus Messing, der an dem einen Ende geschlossen und mit einem beweglichen Kolben versehen ist.

Das Probeglas ist mit Theilung versehen, und zwar giebt jeder ganze Theilstrich 0,86 ccm an, also 1 Proc. Kalk des trockenen Mörtels.

Die Flasche, welche die Säure enthält, ist derartig eingerichtet, dass der Stöpsel zwei Einschnitte hat. Wenn der Stöpsel quergedreht ist, so ist die Flasche dicht geschlossen; wenn der Stöpsel aber so gedreht wird, dass der eine Einschnitt am Ausguss steht, so befindet sich der andere gerade vor einem Loche in der Seite des Halses. Bei dieser Stellung kann die Säure regelmässig austropfen, da die Luft gleichzeitig durch das Loch in die Flasche eindringt.

Die Probe wird nun in folgender Weise vorgenommen.

Der Probenehmer wird mit Mörtel gefüllt und mittels des Kolbens desselben das bestimmte Volumen von Mörtel in das Probeglas ge-

[1]) Thonind.-Ztg. 1889, S. 143.

drückt. Hierauf wird Wasser bis zum Nullpunkt des Probeglases aufgegossen und nach aufgesetztem Stöpsel der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt. Darnach erfolgt der Zusatz der Säure.

Wenn angenommen werden kann, dass der Mörtel nicht unter 5—6 Proc. gelöschten Kalk enthält, kann man aus der Säureflasche direkt mit abgenommenem Stöpsel bis zum Theilstrich 5 oder 6 Säure eingiessen. Sobald diese Säure durch Schütteln sich mit der Flüssigkeit gemischt hat, tritt die rothe Färbung der Rosolsäure auf. Dann wird nach aufgesetztem Stöpsel aus der Flasche mehr Säure tropfenweise zugegossen. Sobald beim Umschütteln die rothe Färbung eben verschwindet und eine schmutzig-gelbe Färbung erscheint, ist die Neutralisirung des Kalkes erfolgt, und man kann nun den Procentgehalt von gelöschtem Kalk einfach an der Theilung des Glases ablesen, indem man die Zahl nimmt, welche dem Niveau der Flüssigkeit entspricht.

Bei normalem Mörtel wird man 8—10 % gelöschten Kalk finden.

Dieses sonst sehr einfache Verfahren leidet nur darunter, dass durch die Salzsäure auch eventuell im Sand vorhandene Kalksteinstückchen neutralisirt werden können, damit also der Gehalt des Mörtels an Kalk zu hoch gefunden würde. Wenn man aber beim Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig ist, so wird zunächst immer erst das freie Kalkhydrat neutralisirt[1]).

Je nach der Menge des zugesetzten Wassers wird der gebrannte Kalk in Kalkhydrat (mit ca. 24,76 % Hydratwasser), Kalkbrei und Kalkmilch und schliesslich Kalkwasser übergeführt.

Während Kalkhydrat eine pulverförmige, staubfeine Masse darstellt, bildet Kalkbrei bereits einen Teig, der, ohne oberflächlich Wasser abzusondern, eine mehr oder weniger steife Gallerte darstellt, die eine gesättigte Lösung von Kalkwasser in sich birgt. Kalkmilch ihrerseits ist verflüssigter Kalkbrei, d. h. mit noch mehr Wasser nach dem Löschen verdünnt, und stellt eine Emulsion von Kalkhydrat dar von einer Dichte unter 1,3. Kalkwasser schliesslich ist die aus Kalkbrei oder Kalkmilch sich absondernde gesättigte Lösung von Kalk. Diese Löslichkeit hat mit 0,127 Theilen Kalk in 100 Theilen Wasser bei 15° C so ziemlich ihr Maximum; bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit erheblich ab.

Kalkmilch wird unter Zusatz beliebiger Erdfarben vielfach zu

---

[1]) Weitaus sicherer und ebenso schnell ist die S. 74 und 427 beschriebene Methode, bei der Phenolphtaleïn als Indikator angewendet wird und wo bei richtiger Manipulation, wie sie dort beschrieben ist, das vorhandene Calciumkarbonat keinen Fehler verursacht. G. L.

Kalkanstrichen benutzt. Ueber ihren Gehalt an Aetzkalk bei 15° C. hat Prof. Lunge eine sehr exakte Tabelle seines Schülers Blattner veröffentlicht (Dingl. pol. Journ. 250, 464), die schon oben (S. 428) abgedruckt ist.

Mittels Aräometers lässt sich die Kalkmilch also noch vollständig bestimmen. Andernfalls bestimmt man den Gesammtgehalt an Kalk durch Titriren mit Normalsalzsäure, während man den etwa in kohlensauren Kalk übergeführten Aetzkalk am einfachsten im Mohr'schen Kohlensäure-Apparat, wie vordem schon beschrieben, ermittelt. Auch der bekannte Bunsen-Apparat ist hierzu ganz brauchbar. (Vgl. auch S. 427 und S. 610 Anm. 2.) Feste Rückstände, besonders also Sand, bestimmt man durch Abschlämmen, wie noch näher bei der Thon-Untersuchung ausgeführt ist.

II. Hydraulische Zuschläge zum Kalk.

Der gewöhnliche Kalk, Luftkalk oder Fettkalk resp. Weisskalk genannt, ist, wie der erstere Name besagt, ein ausgesprochener Luftmörtel und für die Verwendung im Wasser völlig untauglich. Erst ein grösserer Gehalt an thonigem Antheil, also eine eingreifende Aenderung in der chemischen Zusammensetzung macht den Kalk hydraulisch. Wollte man eine solche Zusammensetzung künstlich bewirken, so würde das angesichts der verhältnissmässig geringen Verbesserung einen damit durchaus nicht im Vergleich stehenden Aufwand an Fabrikationskosten ausmachen. Dagegen finden sich eine Reihe von Substanzen, welche, dem bereits fertigen Kalk zugesetzt, diesen zu einem hydraulischen Mörtel zu machen vermögen. Diese sogenannten Hydraulefaktoren sind im Wesentlichen

a) Puzzolanerde, Santorinerde und Trass,
b) Granulirte Hochofenschlacke etc..

Auch diese Stoffe vermögen, wie der Kalk, nicht selbständig hydraulisch zu erhärten, sondern nur in Verbindung mit Kalk, speciell mit Luftkalk. Mit hydraulischem Kalk geben sie ebenfalls brauchbare Wassermörtel; nur tritt die Erhärtung zu Anfang nicht so energisch ein wie bei der Verwendung von Luftkalk und holt erst im Laufe der Zeit, dann aber recht beträchtlich auf.

a) Die natürlichen Puzzolanen: Puzzolanerde, Santorinerde und Trass. Alle drei Vorkommen sind vulkanischen Ursprunges und zwar Tuffgesteine aus Puteoli bei Neapel und Auvergne (Frankreich), von den Cykladen-Inseln Santorin, Theresia und Aspronisi und schliesslich dem Eifelgebiete. Ihre charakteristische chemische Zusammensetzung ist

	Puzzolanerde	Santorinerde	Trass
Wasser	bis 12%	4·29%	3—12%
Kieselsäure	52—60	65·43	49—59
Titansäure	—	0·69	—
Thonerde	9—21	15·01	10—19
Manganoxydul	—	0·50	—
Eisenoxyd	5—22	1·88	4—12
Eisenoxydul	—	2·06	—
Kalk	2—10	2·84	1— 8
Magnesia	bis 2	1·06	1— 7
Alkalien	3—16	7·61	3—10

Charakteristisch für alle drei Puzzolanen ist der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, derart, dass z. B. Prof. Tetmajer ihre Güte als hydraulischen Mörtelzuschlag nach der Höhe des Glühverlustes der bei 110° C. getrockneten Substanz bemessen möchte. Wird dies chemisch gebundene Wasser künstlich ausgetrieben, so verliert die Puzzolane fast vollständig ihre Eigenschaft als Hydraulefaktor und damit ihren Werth als Mörtelzuschlag. Bei vorkommenden Untersuchungen solcher Puzzolane hat man also zunächst, neben der allgemeinen chemischen Zusammensetzung, sein Augenmerk auf dies chemisch gebundene Wasser zu richten[1]).

Die Puzzolanen sind meist dunkel gefärbt; beim Trass ist diese dunklere Färbung ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem viel heller gefärbten wilden Trass, welcher sich als lockere vulkanische Asche auf dem echten Trass aufgelagert findet und sogut wie gar keine hydraulischen Eigenschaften besitzt.

b) Die künstlichen Puzzolanen. Die günstigen Resultate, welche man mit den natürlichen Puzzolanen gemacht hat, liessen die Frage nach ähnlichen Stoffen, eventuell künstlichen Produkten, z. B. Abfällen der Grossindustrie, besonders da laut werden, wo die natürlichen Materialien nicht zu haben waren. Als ein solches Kunstprodukt haben sich neben verschiedenen anderen Stoffen besonders die Abfälle aus den Hüttenwerken und zwar die granulirten Schlacken aus dem Giesserei-Roheisen-Process mit gutem Erfolge eingeführt.

[1]) Unentbehrlich für die Kenntniss und Untersuchung der Puzzolanen (auch Trass) ist die Untersuchung von Lunge und Millberg (Zsch. f. angew. Ch. 1897, S. 428), aus der hervorgeht, dass man das die Hydraulicität bedingende, wahrscheinlich zeolithartige Silikat durch Digestion mit 30 proc. Kalilauge im Wasserbade aufschliessen und in der Lösung dann die Kieselsäure und Thonerde bestimmen sollte, während freie „verbindungsfähige" Kieselsäure in den Puzzolanen gar nicht vorkommt. G. L.

Für die Untersuchung solcher Schlacken zwecks Verwerthung als Hydraulefaktor kommen verschiedene Faktoren in Betracht:

1. Die Schlacke soll basisch sein, in dem Sinne, dass der Quotient $CaO : SiO_2$ nicht kleiner als 1 ist.

2. Die Schlacke soll möglichst reich an Thonerde sein.

3. Die Schlacke soll möglichst arm an Mangan, Magnesia und Schwefel (Schwefelcalcium) sein.

Demgemäss ist die chemische Zusammensetzung gut geeigneter Schlacken etwa die folgende[1]):

SiO_2	25—36%	CaO	30—50%
Al_2O_3	10—22	MgO	bis 3
Fe_2O_3	bis $1^1/_2$	$CaSO_4$	bis 2
FeO	bis 2	CaS	bis 3
MnO	bis 3	$KNaO$	. . .

Die Untersuchung der Schlacke muss also eine ganz eingehende, exakte sein. Soweit diese Analyse nicht schon beim Kalk besprochen ist, wird dies genauer noch beim Thon erfolgen.

Vorbedingung für die Güte einer Schlacke ist noch, dass der Process des Granulirens in Weissgluth, bei hohem Druck und möglichst eiskaltem und viel Wasser erfolgt ist.

Die technischen Prüfungen der fertig zusammengesetzten Puzzolan- und Schlackencemente, wie sie gemeinhin genannt werden, vollziehen sich im Allgemeinen in ähnlicher Form, wie noch beim Portlandcement genauer auszuführen sein wird. Specifische Prüfungen und Merkmalbestimmungen sind die folgenden:

Die Mischungen zwischen den Puzzolanen und Schlacken einerseits und dem Kalk andererseits werden meist im Verhältniss von 100 : 15 bis 100 : 30 vorgenommen. Dementsprechend liegt das specif. Gewicht dieser Puzzolan- und Schlackencemente gewöhnlich bei 2,7.

Die Farbe dieser Mörtelmaterialien ist verschieden, von lichtgrau bis bräunlich gelb.

Die Festigkeiten zeigen gegenüber dem einfachen Luftkalk als wesentliche Unterscheidung, dass auch der reine Mörtel für sich, d. h. also ohne Sandzusatz erhebliche Festigkeiten erreicht, so dass also diese Mörtel als selbständige zu bezeichnen sind. Die Normal-Sandfestigkeiten, d. h. 1 Cement : 3 Sand, betragen im Durchschnitt nach 7tägiger Luft- und 21tägiger Wasser-Lagerung bei den Puzzolancementen

für Zug 6— 16 kg
- Druck 30—100 - } pro 1 qcm

[1]) Ein Glühverlust wird gewöhnlich durch nebenhergehende Oxydationen in seinem Ergebniss fehlerhaft ausfallen.

während sie für Schlackencemente bis auf 25 resp. 200 kg pro 1 qcm steigen.

Da diese Cemente künstliche Produkte sind, so kommt für ihre Güte wesentlich auch die innige Mischung der einzelnen Komponenten in Betracht, welche zumeist durch sehr feine Mahlung bedingt ist. Auf einem Siebe mit 900 Maschen pro 1 qcm sollen diese Mörtelmaterialien überhaupt keinen Rückstand hinterlassen, auf einem solchen mit 4900 Maschen pro 1 qcm höchstens 10—12%.

Da ferner der Kalk in Form von Kalkhydrat zugeschlagen wird, so ist zu prüfen, ob auch vollständige Hydratisirung desselben stattgefunden hat und nicht etwa Körnchen von Aetzkalk nachgeblieben sind. Dieselben würden sonst leicht durch nachträgliches Ablöschen die Festigkeit des Mörtels erheblich beeinträchtigen und zu dem sogenannten „Treiben“ führen können. Geringe Mengen solcher Aetzkalkkörnchen schaden im Normalmörtel (Sandmörtel) nicht wesentlich, da hierbei zunächst nur die Hohlräume ausgefüllt werden. Grössere Mengen dagegen rufen Spannungen im Mörtel hervor, welche sich durch Verkrümmungen und Rissebildung äussern und bis zur vollständigen Zerstörung der Mörtelproben führen können.

Man hat also bei der Untersuchung von Puzzolan- und Schlackencementen besonders auch auf „Volumbeständigkeit“ zu prüfen.

Tadellose Schlackencemente sollen nicht nur im Wasser und an der Luft vollkommen volumbeständig sein, d. h. also ihre bei der Verarbeitung erhaltene Form auch dauernd beibehalten, sie sollen auch schärfere Proben wie die dreistündige Dampfdarre und die dreistündige Kochprobe vollkommen bestehen, ohne irgend welche Verkrümmungen oder Netz- resp. Kantenrisse aufzuweisen.

Da indessen alle Puzzolan- und Schlackencemente meist sehr langsam abbinden, so dürfen besonders die „beschleunigten“ Prüfungen jedenfalls nicht vor erfolgtem Abbinden vorgenommen werden.

III. Hydraulische Mörtel.

Die Nachfrage nach Mörteln, welche auch im Wasser zu verwenden wären, hatte schon im Alterthum eine gewisse Befriedigung durch die Benutzung der Puzzolanen gefunden, ohne indessen irgend welche Kenntniss von der Ursache dieser hydraulischen Wirkung zu geben. Erst die Entdeckungen Smeaton's Ende des vorigen Jahrhunderts lehrten, dass es ein bestimmter Gehalt an Thon ist, welcher den Kalk hydraulisch zu machen vermag. Einmal zu dieser Erkenntniss gelangt, war es dann nicht schwer, allenthalben solche Kalksteine zu finden, die in Folge ihres

Thongehaltes bei entsprechendem Grade des Brennens die Fähigkeit besassen, dem Einflusse des Wassers zu widerstehen und in ihm, wenn auch langsam, zu erhärten. Der vornehmste aller dieser hydraulischen Kalke ist der „Chaux du Theil", welcher eine hervorragende Benutzung beim Bau des Suezkanales gefunden hat und dessen chemische Zusammensetzung[1]) als Typus hier folgen mag:

Kieselsäure	22·588	Kali	0·124
Thonerde	2·629	Natron	0·065
Eisenoxyd	0·837	Schwefelsäure	0·523
Kalk	65·624	Glühverlust	6·424
Magnesia	1·536		

A. Natürliche hydraulische Kalke.

Die hydraulischen Kalke werden zunächst in natürliche und künstliche hydraulische Kalke eingetheilt, je nachdem sie nämlich nur durch Brennen der in der Natur bereits fertig gemischten Rohsteine gewonnen werden oder erst durch umfangreiches Zusammenverarbeiten zweier oder mehrerer Materialien hergestellt werden müssen.

Zu den ersteren zählen:

1. der eigentliche hydraulische Kalk,
2. der Romancement,
3. der Dolomit- oder Magnesiacement,

während als Vertreter der letzteren der Portlandcement und der Schlackenpatentcement zu nennen sind.

1. Der eigentliche hydraulische Kalk.

Unter den natürlichen hydraulischen Kalken stehen sich der eigentliche hydraulische Kalk und der Romancement sehr nahe, so dass sie fast unmerklich der eine in den anderen übergehen.

Der Prüfung, ob eigentlicher hydraulischer Kalk oder Romancement vorliegt, liegt der Faktor zu Grunde, dass ersterer sich bei der Benetzung mit Wasser noch zu Hydrat ablöschen soll, während letzterer dies nicht mehr thut, sondern erst künstlich durch Zerkleinerungsmaschinen in ein feines Pulver übergeführt werden muss. In erster Linie hängt diese Eigenschaft von dem geringeren oder grösseren Thongehalt ab, ohne dass indessen dies in allen Fällen wirklich entscheidend ist. Es wird also zunächst eine chemische Analyse des Rohmaterials nöthig sein, um diesen Thongehalt erkennen und genauer unterscheiden zu lassen. Die einfache Calcimeterprüfung auf kohlensauren Kalk oder

[1]) Nach Dr. W. Michaëlis.

diejenige auf Kohlensäure, z. B. mittels des Mohr'schen Apparates, ist hier nicht immer maassgebend, weil ja auch brauchbares dolomitisches Material vorliegen kann, welches anders zu beurtheilen ist.

Die chemische Analyse darf sich aber hier nicht blos auf Feststellung des Gesammtgehaltes an Silikat (Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd) beschränken, sondern sie soll nunmehr diese drei Bestandtheile auseinanderhalten. Demgemäss ist auch der Gang der Analyse ein wesentlich anderer wie beim Luftkalk.

Analyse des hydraulischen Kalkes. Zunächst wird von dem bei 105° C. getrockneten Material der Glühverlust[1]) in derselben Weise wie beim Luftkalk bestimmt und dann der Glührückstand mit Salzsäure zersetzt. Die salzsaure Flüssigkeit wird nunmehr auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne eingedampft, wobei der nach und nach sich ausscheidende Rückstand gut mit einem Glasstabe zu verreiben ist, bis er sich zu lockeren, kleinen Bröckchen zusammenballt. Alsdann wird die Porzellanschale nebst Inhalt in einen Thörner'schen Trockenschrank gebracht und nochmals bei genau 110—115° C. mindestens zwei Stunden lang zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und Abscheidung der Kieselsäure nachgetrocknet. Diese Temperatur, 110—115° C., ist ganz exakt innezuhalten, denn unter 105° C. wird die Salzsäure nicht vollständig ausgetrieben, und über 120° C. beginnt bereits Eisenchlorid sich in merklichen Spuren zu verflüchtigen. Zu schwaches oder nicht genügend langes Trocknen giebt dann besonders hinsichtlich der Kieselsäure ungenaue Resultate.

a) Kieselsäure + Rest. Nach dem Trocknen lässt man abkühlen, betupft den Rückstand mit koncentrirter Salzsäure (specifisches Gewicht 1·19) und lässt unbedingt mehrere Stunden, am besten also über Nacht stehen. Dann füllt man die Schale bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Das Filtriren geschieht in der Weise, dass man die klare Flüssigkeit über dem Niederschlage durch das Filter giesst und dann den Niederschlag selbst etwa 5—6 Mal mittels Dekantirens unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auswäscht, bis keine Gelbfärbung mehr eintritt. Dann erst bringt man den Niederschlag aufs Filter und wäscht vollends mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wird gleich in einem Literkolben aufgefangen und derselbe nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt.

Ist der Niederschlag rein weiss und hat man sich überzeugt, dass kein Sand darin ist (Knirschen unter dem Glasstab in der Porzellanschale!), so kann man ihn direkt noch feucht zur Einäscherung bringen. Dasselbe muss aber vorsichtig geschehen, da Kieselsäure sehr leicht ist

[1]) Hydraulische Kalke zeigen meist einen Glühverlust bis zu 10 Proc.

und gern zerstäubt. Nach vollständiger Einäscherung des Filterpapiers wird dann die Kieselsäure zur gänzlichen Austreibung ihres Wassers etwa 7—8 Minuten auf dem Gebläse geglüht. Resultat: SiO_2.

Zeigt dagegen die Kieselsäure eine gelblichgraue Verfärbung und hat man Sand konstatirt, so muss hier nochmals eine Scheidung zwischen löslicher, d. h. verbindungsfähiger Kieselsäure und dem unlöslichen, d. h. unwirksamen Rest bezw. Sand erfolgen. Zu diesem Zwecke bringt man den Niederschlag mitsammt dem Filter, ohne es einzuäschern, in dieselbe Porzellanschale zurück und erwärmt unter Zusatz von 200 ccm 10proc. Sodalösung (wasserfreier Soda!) etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die lösliche Kieselsäure wird hierbei vollständig wieder aufgelöst und man gewinnt als Rückstand den unwirksamen Rest bezw. Sand. Derselbe wird wie vorher durch Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen und dann nochmals mit heisser Sodalösung behandelt. Nunmehr wird vollständig abfiltrirt. Im Filter haben wir Sand und Unlösliches, welches direkt noch feucht verbrannt wird. Die beiden vereinigten Filtrate dagegen enthalten die gelöste, wirksame SiO_2.

Dieses gemeinsame Filtrat wird angesäuert, wiederum zur Trockene eingedampft und bei 110—115° C. zwei Stunden lang getrocknet. Darauf wird der Rückstand mit koncentrirter Salzsäure betupft, über Nacht stehen gelassen und darauf am nächsten Tage erst durch Dekantiren und dann im Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Resultat: SiO_2.

Mit Aetzalkalien darf man hier nicht operiren, da Lunge und Millberg in einer ausgedehnten Versuchsarbeit[1]) nachgewiesen haben, dass Aetzalkalien auch die quarzige, unwirksame Modifikation der Kieselsäure erheblich angreifen. Man muss sich also überzeugen, dass auch die verwendete Soda vollständig frei von Aetzalkalien ist.

Das ursprüngliche Filtrat von Kieselsäure + Sand und Unlöslichem im Literkolben wird nun zu 400 ccm, 300 ccm und 300 ccm herauspipettirt und in Bechergläser von 800 resp. 600 ccm Fassungsvermögen gebracht. Hiervon werden die 400 ccm zur Bestimmung der Gesammtsesquioxyde, des Kalkes und der Magnesia, die ersten 300 ccm zur Trennung der Sesquioxyde (Thonerde und Eisenoxyd) und die anderen 300 ccm zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

b) Sesquioxyde (Thonerde + Eisenoxyd). Die 400 ccm des Kieselsäurefiltrates werden mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, und bis zum Kochen erhitzt. Während des Kochens werden dann sofort Thonerde und Eisenoxyd mittels eines ganz geringen Ueberschusses von Ammoniak gefällt. Zu viel Ammoniak würde etwas Thonerde wieder in Lösung

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, Heft 13 u. 14.

bringen[1]). Der Zusatz von Chlorammonium vor der Fällung ist nur bei sehr viel Magnesia nöthig, da sonst bereits genügend davon in Folge des Neutralisirens der salzsauren Lösung mit Ammoniak vorhanden ist. Nach dem Fällen wird das Becherglas sofort vom Feuer genommen, worauf sich der Niederschlag rasch absetzen wird. Der Niederschlag wird so schnell wie nur irgendmöglich abfiltrirt und ohne Dekantiren mit heissem Wasser direkt im Filter ausgewaschen, wobei man Sorge zu tragen hat, dass dabei der Niederschlag durch den Wasserstrahl der Spritzflasche immer wieder aufgerührt wird. Andernfalls legt sich die schleimige Thonerde zu dicht auf das Papier und hindert das rasche Filtriren. Aus diesem Grunde ist auch streng zu vermeiden, dass der Niederschlag unausgewaschen, also etwa über Nacht, im Filter verbleibt und erst am nächsten Tage ausgewaschen wird. Nach beendetem Auswaschen wird der Niederschlag noch feucht im Platintiegel bei heller Rothglut eingeäschert und als $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ gewogen. Zu scharfes Glühen ist hierbei zu vermeiden, da sonst ein Theil des Eisenoxydes leicht in Eisenoxydoxydul übergeht. Resultat: $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

c) In dem Filtrate von den Gesammtsesquioxyden werden dann nach erfolgter Ansäuerung mit Salzsäure der Kalk und die Magnesia bestimmt, wie bereits näher beim Luftkalk beschrieben.

d) Trennung von Thonerde und Eisenoxyd. Der zweite Theil der Filtratflüssigkeit von der Kieselsäure, 300 ccm, wird zur Bestimmung des Eisenoxydes verwendet. Man fällt zu diesem Zwecke zunächst wie oben die Gesammtsesquioxyde, löst dieselben aber noch nass in warmer Schwefelsäure (1 : 3), nachdem man zuvor die Hauptmenge des Niederschlages vorsichtig vom Filter heruntergespritzt hat. Dann füllt man mit destillirtem Wasser bis zu 300 ccm auf und reducirt in der schwefelsauren Lösung das Eisenoxyd mittels Zink (und Platinblech) zu Eisenoxydul.

Man kann diese Reduktion allerdings auch in salzsaurer Lösung vornehmen unter Zusatz von 20 ccm 10proc. Mangansulfatlösung; aber die Resultate sind nicht so scharf wie in schwefelsaurer Lösung.

Zu beachten ist, dass bei dem nunmehrigen Titriren auf Eisenoxydul freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden sein soll. Man titrirt dann unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe mit einer Normallösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung), von welcher 1 ccm = 0,0056 g Fe resp. 0,008 g Fe_2O_3 entspricht. Resultat: Fe_2O_3.

Nun zieht man diese gefundenen Procente an Fe_2O_3 von der gefundenen Menge an Gesammtsesquioxyden ab und erhält somit als Differenz die Thonerde.

---

[1]) Vgl. S. 522. G. L.

e) Handelt es sich darum, neben dem Gehalt an Eisenoxyd auch noch etwa vorhandenes Eisenoxydul zu bestimmen, so nimmt man von der nur bei 100° C. getrockneten, aber nicht geglühten Ausgangssubstanz 2 g und zersetzt dieselbe in einem Kölbchen mittels Schwefelsäure unter steter Zufuhr von Kohlensäure[1]). Hiernach spült man die mit Niederschlägen durchsetzte, trübe Flüssigkeit in einen Kolben von 400 ccm Fassungsvermögen, in welchen man vorher 1 g Natriumbikarbonat eingegeben hat, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Dann lässt man absitzen, pipettirt 200 ccm heraus und titrirt sofort mit Chamäleonlösung. Resultat: Fe O.

Die restlichen 200 ccm Flüssigkeit filtrirt man ab, reducirt sie wie oben vollends mit Zink und titrirt wiederum mit Chamäleonlösung. Resultat: $Fe_2O_3 + Fe O$.

Von der zuletzt gefundenen Anzahl ccm Chamäleonlösung zieht man die erstgefundenen ab und erhält somit als Differenz diejenigen für Eisenoxyd, welches entsprechend zu berechnen ist.

Man hat damit nebeneinander Fe_2O_3 und Fe O bestimmt. — Die Zersetzung muss sehr vorsichtig und stets in einer Atmosphäre von Kohlensäure vor sich gehen. Zutritt von atmosphärischer Luft, Zersetzen mit Salzsäure und ebenso vorheriges Glühen der Substanz können leicht irgendwelche Oxydationen verursachen.

f) Der dritte Theil der Filtratflüssigkeit von der Kieselsäure wird in derselben Weise, wie schon beim Luftkalk beschrieben, zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Hat man es mit stark bituminösem Gestein zu thun, so ist es wohl angebracht, auch die Bestimmung auf Bitumen vorzunehmen. Dieselbe kann exakt nur in Form einer Elementaranalyse (Verbrennung in geschlossener Röhre und Auffangen der Produkte im gewogenen Chlorcalcium- resp. Kaliapparat) vor sich gehen.

Die Analyse hat nun zunächst nur gezeigt, in welcher Höhe dem Kalkstein ein Thongehalt beigemengt ist. Einen sicheren Schluss auf Unterscheidung des vorliegenden Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk und Romancement lässt dieselbe aber nicht zu, nicht einmal einen solchen auf Brauchbarkeit des Materials[2]).

Der Thongehalt ist nur dann wirksam, wenn er gleichmässig durch die ganze Masse des Gesteins vertheilt ist und nicht etwa, wenn er wie das auch wohl vorkommt, in Form von Nestern darin enthalten ist.

[1]) Einen ausgezeichneten kleinen Kohlensäure-Entwicklungsapparat von Barge hat Verf. in der Thonindustrie-Ztg. 1896, S. 887 beschrieben.

[2]) Vgl. darüber und über die Untersuchung von Mergeln für hydraulische Zwecke überhaupt die ausgedehnte Untersuchung von Lunge und Schochor-Tscherny, Zsch. f. angew. Ch. 1894, 481.

Letztere Gesteine bieten dem Brennen grosse Schwierigkeiten und ergeben ein sehr ungleichmässiges Produkt.

Die Unterscheidung des Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk und in Romancement kann nur auf dem Wege einiger Löschversuche vor sich gehen und hierzu gehört eine ziemliche Uebung. Die Versuche geschehen mit heissem Wasser und in verdecktem Gefäss, um die Umsetzungswärme gehörig auszunutzen. Oftmals geht die Hydratisirung erst flott von statten, wenn man zur Kontaktwirkung zuerst ein Stückchen reinen Aetzkalk hydratisirt und darauf dann die Stücke hydraulischen Kalk auflegt.

Die eigentlichen hydraulischen Kalke löschen also unter Wasserbenetzung noch mehr oder minder zu Hydrat ab. Kleine nicht zu Pulver zerfallene Knötchen weisen auf Thonnester oder Sand und Steine im Material hin. Sand und Steine wirken verschlechternd auf die Qualität des hydraulischen Kalkes. Thonknötchen dagegen können durch Zerreiben und Untermischen unter das Hydratpulver zuweilen sogar dessen Qualität als hydraulisches Mörtelmaterial erhöhen.

Bildet der hydraulische Kalk ein homogenes Gemenge, so hängt die Güte wesentlich von dem Gehalt an Kieselsäure ab. So besteht z. B. der berühmte Chaux du Theil, dessen Analyse im Vorstehenden[1]) gegeben wurde, fast ausschliesslich aus kieselsaurem Kalk, während Thonerde und Eisenoxyd fast verschwinden. Man nennt darum solche Materialien auch wohl direkt „Kieselkalke". In Deutschland sind deren Hauptvertreter besonders in Westfalen (Beckum und Geseke) zu finden, wie die folgenden Analysen zeigen[2]).

	Beckum	Geseke
Kieselsäure	26·70%	24·50%
Thonerde und Eisenoxyd	1·60	5·56
Kalk	70·50	69·10
Magnesia	1·20	0·75

Während diese Gesteinsmaterialien für hydraulischen Kalk sehr werthvoll sind, befriedigen sie nicht im selben Maasse bei Verwerthung zur Cementfabrikation, da der hohe Gehalt an Kieselsäure sehr leicht ein intensives Zerrieseln der Klinker bewirkt.

Im Uebrigen entscheiden über die Güte eines hydraulischen Kalkes naturgemäss einzig und allein die technischen Prüfungen auf Volumbeständigkeit und Festigkeit.

Die Eigenfestigkeit des hydraulischen Kalkes ist zwar noch eine ziemlich mässige, immerhin ist sie vorhanden. Demgemäss nimmt

[1]) Seite 625.

[2]) W. Schweppe, Der westfälische Wasserkalk.

die Sandkapacität gegenüber dem Luftkalk ab und Mörtelmischungen 1:5 sind bereits fast immer denen von 1:3 an Festigkeit unterlegen.

Nach den Schweizer-Normen für einheitliche Benennung, Klassifikation und Prüfung der hydraulischen Bindemittel sollen die Minimal-Festigkeiten des Normalmörtels (1:3 Sand) für

	Zug	Druck	
leichten hydraulischen Kalk	6 kg,	30 kg	pro 1 qcm
schweren - -	8 kg,	50 kg	

betragen und zwar nach einer Lagerungsfrist der Probekörper von 3 Tagen an der Luft und 25 Tagen unter Wasser.

Die Nacherhärtung ist eine nicht unerhebliche und geht bis reichlich zu zwei Jahren und mehr und kann Festigkeiten bis zu 30 kg für Zug und 250 kg für Druck erreichen.

Die Abbindezeit der hydraulischen Kalke ist sehr wechselnd. Gewöhnlich beträgt dieselbe etwa 20—30 Stunden; doch kann sie selbst auf 3—4 Stunden herunter-, andererseits aber auch wieder bis zu 10 Tagen heraufgehen.

Die Volumbeständigkeit[1]). Hydraulische Kalke haben an der Luft fast ausschliesslich kein eigentliches Lufttreiben gezeigt. Im Wasser dagegen können sich wohl Treiberscheinungen zeigen, und zwar in Folge eines allmälich verlaufenden Nachlöschprocesses körniger Einschlüsse (überbrannter Kalkkörner, mangelhaft hydratisirter Mergelkörner).

Die übliche Wasserprobe ist wegen der zu langen Frist der Probe für die Praxis nicht ausreichend. Dagegen lässt sich die Volumbeständigkeit sehr gut und rasch durch 50° Wasser- oder feuchte Luftbäder (Dampfdarren) bestimmen. Beide Prüfungen sind ziemlich gleichwerthig und der trocknen Darre entschieden vorzuziehen. — Die Volumbeständigkeitsprüfung darf natürlich erst nach erfolgtem vollständigen Abbinden des betreffenden Probekörpers erfolgen.

2. Romancement.

Im wesentlichen Unterschiede von den vorstehenden eigentlichen hydraulischen Kalken löschen sich die Romancemente bei Benetzung mit Wasser nicht mehr von selbst ab, sondern müssen, um als Bindemittel reaktionsfähig zu werden, zuvor auf Zerkleinerungsmaschinen fein gepulvert werden. Auch in der chemischen Zusammensetzung weichen sie meist durch höheren Thongehalt von den eigentlichen hydraulischen Kalken erheblich ab.

Die analytische Untersuchung der Romancemente vollzieht sich

[1]) Cf. Tetmajer, Methoden und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel, Heft 6, 1893.

genau in derselben Weise, wie bereits beim hydraulischen resp. Luftkalk genauer beschrieben. Der Thongehalt steigt in den betreffenden Materialien in dem Maasse, dass er im Durchschnitt sich zum Kalk etwa wie 1 : 1,2 bis 1,6 verhält. Letztere Verhältnisszahl, also der Quotient „Kalk : Gesammtsilikat" heisst „hydraulischer Modul".

Die Analyse von Romancementen wird also etwa folgende Zahlen ergeben:

Kieselsäure	24—27 %
Thonerde	8—10
Eisenoxyd	3— 6
Kalk	48—59
Magnesia	bis 3
Schwefelsäure	. . . .
Alkali	. . . .

Liegt die chemische Zusammensetzung in den vorstehenden Grenzwerthen, so kann man daraus schon mit ziemlicher Sicherheit auf eine brauchbare Waare schliessen, obwohl naturgemäss auch hier nur die mechanischen Eigenschaften, insbesondere also Abbinden, Volumbeständigkeit und Festigkeit zu entscheiden haben.

Bei der Untersuchung der Rohsteine ist auch hier wieder auf möglichst grosse Gleichmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung zu sehen, da der Stein direkt aus dem Bruche in den Ofen wandert, ein künstlicher Ausgleich also, wie z. B. beim Portlandcement, ausgeschlossen ist.

Da Romancement erst künstlich zu feinem Pulver zerkleinert werden muss, so ist die Prüfung auch auf die Mehlfeinheit des Cementes zu erstrecken; denn mit wachsender Feinheit des Kornes wächst auch die Festigkeit des daraus hergestellten Mörtels. Romancement wird nun nicht bis zur Sinterung gebrannt, also nicht vollständig bis zur höchsten Dichte gebracht. Demgemäss ist das Brennprodukt noch ziemlich locker und das daraus gewonnene Cementmehl verhältnissmässig weich und „unfühlbar".

Die technischen Prüfungen nimmt man zweckmässig an der Hand der dafür ausgearbeiteten österreichischen Normen vor. Darnach sind Romancemente Erzeugnisse, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und bei Benetzung mit Wasser sich nicht mehr löschen, daher durch mechanische Zerkleinerung in Pulverform gebracht werden müssen.

Das specifische Gewicht der Romancemente variirt zwischen 2,7 bis zu 3,0, höchst selten darüber. Der Glühverlust beträgt bis zu 5 %. Die Farbe ist gelblich bis röthlichbraun.

Da Romancemente begierig Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so müssen sie bis zur Prüfung in gut verschlossenen Behältern aufbewahrt werden, da sie sonst in ihren Eigenschaften Einbusse erleiden.

Romancemente binden in der Regel ziemlich rasch ab; der Erhärtungsbeginn fällt für die Raschbinder innerhalb 7 Minuten, für Mittelbinder bis zu 15 Minuten und für Langsambinder über 15 Minuten hinaus. Die Prüfung auf Abbinden erfolgt in der Weise wie auch beim Portlandcement (cf. diesen!).

Romancemente sollen volumbeständig sein, d. h. ihre beim Erhärten einmal angenommene Form nicht verändern. Ein 24 Stunden nach dem Anmachen resp. nach erfolgtem Abbinden unter Wasser gelegter Kuchen soll weder Kanten- noch Netzrisse oder Verkrümmungen erhalten (Prüfungsdauer: 28 Tage). Ausser dieser Normalprobe sind aber, um schneller zu einem Resultat kommen zu können, einige beschleunigte Prüfungen üblich geworden. Diese bestehen in einer 75°-Warmwasser- und 75°-Dampfdarrprobe, während die 100°-Proben (wie beim Portlandcement) sowie die Glühprobe selbst von ganz guten Romancementen nicht immer bestanden werden. Die beschleunigten Prüfungen sollen eine 6 Stundendauer haben und 24 Stunden nach dem Anmachen des Kuchens, jedenfalls aber immer erst nach erfolgtem Abbinden vorgenommen werden. Halten die Kuchen die 75° Proben nicht aus, so sind sie weiter noch bei 50° zu prüfen.

Die Mahlung der Romancemente soll möglichst fein sein; es sollen mindestens 64% Feinmehl durch ein Sieb mit 2500 Maschen pro 1 qcm und mindestens 82% durch ein Sieb mit 900 Maschen pro 1 qcm hindurchgehen.

Die Bindekraft und Festigkeit des Romancementes ist für Zug und Druck zu prüfen, wie noch Näheres darüber beim Portlandcement gesagt ist. In Normalmörtelmischung (1 Cement: 3 Sand) sollen gute Romancemente nach 7 resp. 28 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an feuchter Luft, die folgenden Tage unter Wasser) die nachstehenden Minimalfestigkeiten erreichen:

	nach Tagen	Zug- festigkeit	Druck- festigkeit	
Raschbinder	7	4 kg	—	pro 1 qcm.
	28	8 -	60 kg	
Mittel- und Langsambinder	7	5 -	—	
	28	10 -	80 kg	

Indessen überragen die wirklichen Festigkeiten bester Romancemente diese minimalen Normenzahlen ganz erheblich. Die Festigkeiten können bis zu 20 resp. 180 kg nach 28 Tagen steigen. Die Nacherhärtung geht

meist bis zu einem Jahre vorwärts und erreicht Festigkeiten bis zu 30 resp. 300 kg für Zug resp. Druck.

Auch die Eigenfestigkeit der Romancemente ist gegenüber den eigentlichen hydraulischen Kalken eine erheblich höhere und beträgt, auf Zug geprüft, nach 7 Tagen 12—15, nach 28 Tagen 20—30 kg pro 1 qcm.

3. Dolomit- resp. Magnesiacement.

Enthält ein Kalkstein grössere Mengen von kohlensaurer Magnesia, so heisst er „dolomitisch". Der reine Dolomit ist ein Gemenge von $Ca\,CO_3 + Mg\,CO_3$, von der chemischen Zusammensetzung:

$Ca\,CO_3$ 54·3%
$Mg\,CO_3$ 45·7%

Indessen ist dieser Normaldolomit durchaus nicht der beste für die Verwendung als Mörtelmaterial. Vielmehr werden solche mit 8—10% Thongehalt meist günstiger sein. Das liegt an folgendem Umstande. Das Brennen des dolomitischen Steines darf 400° C. nicht überschreiten, da unter dieser Brennzone nur die Magnesia, nicht aber der Kalk die Kohlensäure entbindet. Würde sich viel Aetzkalk bilden, so würde dieser später unter Wasser zu lockerem Kalkbrei ohne jegliche Festigkeit werden und das Gefüge des Mörtels empfindlich schädigen. Hier greift der Thongehalt wirksam ein, indem er den etwa gebildeten Kalk ebenfalls hydraulisch macht. Das wirkt derartig günstig, dass man bei mangelndem Thongehalt diesen durch Zusatz einer Puzzolane, z. B. fein gestossenes Ziegelmehl, künstlich hydraulich macht. — Die Magnesia selbst hat ihrerseits die Fähigkeit, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Wasser zu erhärten.

Ueber die Brauchbarkeit dolomitischer Gesteine entscheidet zunächst also die Analyse. Gesteine unter 10% Mg O sind von vornherein minderwerthig, solche mit einem Thongehalt bis zu 10% entsprechend höher zu bewerthen.

Sodann ist ein Brennversuch mit dem Material zu machen, wobei also wesentlich nur die Magnesia, der Kalk aber nur soweit entsäuert sein soll, als der Gehalt an Thonsubstanz zu binden vermag.

Mit diesem gebrannten Material werden dann die entsprechenden Versuche auf Abbinden, Volumbeständigkeit und Festigkeit gemacht, zu welchem Zwecke das Brenngut, da es sich bei Benetzung mit Wasser kaum oder überhaupt nicht von selbst ablöscht, entsprechend fein zu mahlen ist.

Die Bindezeit des Dolomitcementes ist meist eine mittlere, 3—12 Stunden. Die Farbe ähnelt sehr derjenigen des schweren hydraulischen Kalkes. Das specifische Gewicht beträgt ca. 2,7.

In der Festigkeit, wie überhaupt im Allgemeinen steht der Dolomitcement zwischen den eigentlichen hydraulischen Kalken und dem Romancement. Der Normalmörtel (1 Cement: 3 Sand) eines vom Verf. wiederholt geprüften Cementes betrug nach 28 Tagen (7 Tage an der Luft, 21 Tage unter Wasser belassen) im Mittel 12 kg. Mit 5 Theilen Sand wurde immer noch eine Festigkeit von 9 kg pro 1 qcm konstatirt. — Die Eigenfestigkeit ist nicht bedeutend; im Gegentheil verträgt dieses Material sogar einen recht reichlichen Sandzusatz.

B. Künstliche hydraulische Kalke (Portlandcement etc.).

Während die sämmtlichen vorstehenden Mörtelmaterialien genau so zum Brennen und später zur Verarbeitung gelangen, wie sie von der Natur gemischt sind, bedürfen die künstlichen hydraulischen Kalke, als deren vornehmster Repräsentant der Portlandcement gilt, erst einer eingehenden und umfangreichen Bearbeitung, da sie meist aus zwei oder mehreren Komponenten, Kalkstein, Mergel und Thon etc. zusammengesetzt bezw. gemischt werden müssen.

Von den in Frage kommenden Materialien ist die chemische Analyse der Kalksteine und Mergel schon genügend besprochen. Die des Thones[1]) vollzieht sich in derselben Weise, nur dass der Thon vorher, da er durch Salzsäure nicht zersetzlich ist, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen werden muss. Zu diesem Zwecke wägt man in einen geräumigen, schlanken Platintiegel 10 g eines Gemisches von 50 Theilen Kaliumkarbonat, 50 Theilen Natriumkarbonat und 5 Theilen Kalisalpeter ein, welches vorher im Porzellanmörser möglichst fein zerrieben wurde. Dann wägt man auf einem Tarirblech 2 g Thon ab, welcher ebenfalls fein gepulvert (Achatmörser!) und dann bei 105° C. getrocknet ist, und giebt diesen ebenfalls in den Platintiegel, wo er zusammen mit dem Alkalikarbonat mittels Platinstabes gut durchgemischt wird. Die Masse muss durchaus homogen aussehen und darf den Platintiegel, welcher mehr hoch als breit zu wählen ist, kaum bis zur Hälfte füllen, da die schmelzende Masse leicht spritzt. Hierauf bringt man den Tiegel zuerst auf eine ganz kleine Flamme, welche nur vorsichtig und nach und nach zu verstärken ist. Die Masse fällt dabei etwas zusammen und bildet schliesslich einen dunkelglühenden Kuchen mit starren, krustenartig abgeschmolzenen Rändern. In diesem Zustande, dem Sinterprocess, bei welchem das eigentliche Aufschliessen des Thones durch das kohlensaure Alkali bewirkt wird, soll man die Masse reichlich $^1/_2$ Stunde belassen und sie dann erst bis zum wirklichen, ruhigen Fluss herunterschmelzen, was in etwa $^1/_4$ Stunde geschieht, event. unter Zuhilfe-

[1]) Vgl. auch S. 503 ff.

nahme der Gebläselampe. Darauf lässt man erkalten und bringt dann den Tiegel nebst Schmelze in mit Salzsäure angesäuertes Wasser (geräumige Porzellan- oder besser Platinschale!) und weicht auf dem Wasserbade auf. Der Tiegel wird dann herausgenommen und gut abgespült, während man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und damit, wie beim hydraulischen Kalk näher beschrieben, weiter verfährt.

Hatte die Schmelze ein blaugrünes Aussehen, so deutet das auf Mangan und muss event. auch dieses ermittelt werden[1]). Das geschieht in der Weise, dass man das Filtrat von der Kieselsäure nicht wie sonst mit Ammoniak fällt, da das sich bildende Mangansalz zum grössten Theil sich darin wieder lösen würde. Vielmehr neutralisirt man in der Kälte vorsichtig mit Natriumkarbonat (entwässerter Soda, in Stücken!)[2]), versetzt dann mit absolut neutralem Natriumacetat und erhitzt nunmehr zum Sieden. Hierbei scheiden sich die essigsauren Salze der Thonerde und des Eisens aus, während das Mangansalz in der Siedehitze sich wieder vollständig löst. Die Flüssigkeit muss also bis zum Sieden gebracht werden, doch nur für 1—2 Minuten, da sonst die Thonerde zu sehr verschleimt. Man nimmt nun das Becherglas vom Feuer, lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt so rasch wie möglich. Das Auswaschen muss mit recht heissem Wasser geschehen. Gelingt dasselbe nicht vollständig, so löst man den Niederschlag besser wieder mit warmer Salzsäure auf und fällt nochmals mit Ammoniak. In jedem Falle kann man den Niederschlag noch feucht in den Tiegel bringen und das Filter einäschern; Resultat nach mässigem Glühen: $Al_2O_3+Fe_2O_3$.

Im Filtrate des Niederschlages mit Natriumacetat befindet sich das Mangan. Man neutralisirt vorsichtig, versetzt mit Bromwasser im Ueberschuss und verjagt letzteren wieder durch Erhitzen. Das ausgeschiedene Manganperoxyd filtrirt man von der heissen Flüssigkeit ab und wäscht mit kochendem Wasser aus. Das Resultat wird niemals ganz scharf, da das Auswaschen selten ein vollkommenes ist. Man äschert dann (noch feucht) ein und glüht scharf, wobei das ursprünglich gebildete Manganperoxyd in Manganoxydoxydul übergeht, welches schliesslich auf Manganoxydul umzurechnen ist: Mn O[3]).

---

[1]) Bei allen Schlackenanalysen z. B. muss unbedingt auch das Mangan bestimmt werden.

[2]) Ein Niederschlag darf dabei nicht entstehen und muss event. durch ein paar Tropfen Salpetersäure wieder aufgelöst werden.

[3]) Qualitativ prüft man auf Mangan, indem man $^1/_2$ g der Substanz mit 1 g Mennige, 3 ccm konc. Salpetersäure und 7 ccm dest. Wassers im Reagensrohr aufkocht: eine event. auftretende Rothfärbung der Flüssigkeit deutet auf Uebermangansäure.

Im Filtrate: Ca O und Mg O, die, wie bereits angegeben, bestimmt werden.

Die chemische Zusammensetzung der Rohmaterialien für Portlandcement kann eine sehr verschiedene sein, weil von vornherein ja die künstliche Aufbereitung einen eventuellen Ausgleich ganz oder doch zum grössten Theil ermöglicht. Am besten eignen sich die Mergel, vom Kalkmergel bis zum Thonmergel hinüber, da sie bereits von der Natur in günstiger Weise vorgemischt sind, vorausgesetzt natürlich, dass die Mischung eine gleichmässige ist.

Direkt vorgemischte Mergel von der Zusammensetzung des Portlandcementes finden sich übrigens ziemlich häufig vor, z. B. in grösseren Mengen in Novorossisk (am Schwarzen Meere) und in Tyrol. Sie liefern das Material zu den „natürlichen" Portlandcementen. Indessen sind diese Materialien selten so gleichmässig gemischt, wie der Portlandcement es verlangt, und ergeben darum auch nicht ein derartig zuverlässiges Produkt wie der künstliche Portlandcement.

Die chemische Zusammensetzung von Mergeln und Thonen, wie sie zur Fabrikation von Portlandcement benutzt werden, geben die folgenden Beispiele[1]):

	1.	2.	3.
Glühverlust	9·993 %	35·020 %	13·31 %
Kieselsäure	61·605	16·770	50·57
Thonerde	10·476	4·842	17·94
Eisenoxyd	13·320		6·03
Kalk	0·675	42·270	5·45
Magnesia	Spur	0·450	2·70
Schwefelsäure	Spur	Spur	1·57
Kali	1·710	nicht bestimmt	
Natron	1·890		

Alle drei Materialien ergeben einen sehr guten Portlandcement, soweit diese obige chemische Zusammensetzung maassgebend ist. Der österreichische Thon z. B. ist indessen nicht so ohne Weiteres als brauchbar anzusprechen, da 28,15 % seiner Kieselsäure der quarzigen Modifikation derselben angehören.

Die chemische Analyse allein (Schmelzen mit Alkalikarbonat) giebt also nicht immer Aufschluss über die Brauchbarkeit eines Thones.

[1]) 1. Medway-Thon;
2. Natürlicher Portland-Rohstein aus Rostow a. Don;
3. Thon aus Oesterreich.

Anmerkung: Der Normalthon ist ein wasserhaltiges Thonerdebisilikat ($2\,Si\,O_2 . Al_2\,O_3 . 2\,H_2\,O$): 46,33 % $Si\,O_2$, 39,77 % $Al_2\,O_3$, 13,90 % $H_2\,O$.

Zunächst ist allerdings bei einem Thone darauf zu sehen, dass derselbe einen nicht zu hohen Gehalt an Magnesia und Schwefelsäure bezw. Schwefelkies aufweist, da diese beiden Stoffe event. die Volumbeständigkeit des Cementes arg schädigen können. Wie hoch dieser Gehalt sein darf, kann man nicht so ohne Weiteres sagen, da es darauf ankommt, ob und inwieweit der gleichfalls zur Verwendung kommende Kalkstein ebenfalls mit Magnesia und Schwefelkies belastet ist. Und ferner sprechen hier auch die Mengenverhältnisse mit, in welchen Thon und Kalkstein gemischt werden. Jedenfalls sind 3—4 % Magnesia und 2—3 % Schwefelsäure im Thon gemeinhin nicht zu beanstanden.

Während nun die exakte Analyse wenigstens einen sicheren Aufschluss über Magnesia- und Schwefelsäuregehalt[1]) giebt, lässt dieselbe über den Gehalt an quarziger Kieselsäure, d. h. Sand, zunächst im Stiche. Sand aber, besonders in grösseren Mengen und merklicher Korngrösse, wirkt in der Rohmasse des Portlandcementes wie Ballast, da er sich im Sinterprocess nicht gut aufschliesst. Nur ein ganz besonders feines Mahlen der Rohmaterialien kann diesen Fehler wieder etwas beseitigen. Da dies aber viel Kraft erfordert, so versuchte man früher diesen Sand durch Abschlämmen des Thones zu beseitigen. Aber das kostet auch wieder viel Geld, da das künstlich beigefügte Schlämmwasser natürlich nachher wieder zum grössten Theil beseitigt werden muss. Man verwirft also lieber sehr sandreiche Thone oder wendet etwas mehr Kraft (Kesselkohle) zum Feinmahlen der Materialien an.

Ueber den Sandgehalt eines Thones giebt eine Schlämmanalyse entsprechende Auskunft. Zu diesem Zwecke wägt man 50 g des getrockneten und nur gröblich zerstossenen Thones in eine geräumige Porzellanschale und übergiesst mit Wasser und roher Salzsäure (3 : 1). Hierauf bringt man die Schale aufs Feuer und kocht etwa 3 Stunden. Dann lässt man erkalten, giesst die salzsaure Flüssigkeit vorsichtig ab und schlämmt nun den Rückstand weiter mit Wasser aus. Das kann ganz einfach am raschesten und für den vorliegenden Zweck auch vollkommen genügend von Hand geschehen, indem man einen mässigen Wasserstrahl in die Schale einfliessen lässt, dabei den Rückstand mit den Fingern vorsichtig verreibt und entsprechend den Thonschlamm aus dem Ausguss der Schale abgiesst, bis der klare Sand allein zurückbleibt. Dies einfache Handverfahren hat den Vortheil, dass man den Sand leichter und genauer rein vom Thon herausbekommt, während die Anwendung von Apparaten nur die macerirende Wirkung des strömenden Wassers, also eine allzu geringe mechanische Wirkung zur Grundlage

[1]) Schwefelkies wird durch den Zusatz von Salpeter beim Schmelzen oxydirt.

hat. Oftmals aber haftet der Thon so fest am Sande, dass selbst ein Abrauchen mit Schwefelsäure oder ein Kochen mit Sodalösung den Sand nicht völlig frei von Thon zu machen vermag, geschweige denn das schwache Abweichen langsam fliessenden Wassers.

Will man dennoch zu einem Apparate greifen, so kommen hierfür der Schulz'sche und der Schöne'sche Apparat in Betracht.

Der Schulz'sche Apparat (Fig. 126) ist sehr handlich; er besteht aus einem Kelchglase mit Ausfluss am oberen Rande, in welches bis zum Boden herab central ein Glasrohr mit mässig ausgezogener Spitze und Trichteransatz heruntergeführt ist. Darüber ist ein Wasserbehälter angebracht, aus welchem das Wasser durch das Trichterrohr von unten her in das Kelchglas eintreten und dieses bis zum Ausguss durchströmen kann. Den Zufluss des Wassers regelt man nach dem Abfluss aus dem Kelchglase. — Bevor man zu dem eigentlichen Schlämmversuch schreitet, giebt man den Thonschlamm nebst Sandrückstand in das Kelchglas ein und lässt dann erst das Wasser durchfliessen.

Fig. 126.

Der Schöne'sche Apparat ist etwas komplicirter gestaltet, ohne indessen exakter zu arbeiten. Er besteht aus dem Schlämmtrichter von ca. 50 cm Länge mit nach aufwärts gebogenem Zuflussrohr. Auf dem Schlämmtrichter ist ein 100 cm langes N-förmig gebogenes Piëzometerrohr mit Theilung aufgesetzt, welches im Scheitelpunkte der nach unten gerichteten Biegung ein kleines, kreisrundes Loch hat. Nachdem der Schlämmrückstand in den Schlämmtrichter eingebracht ist, lässt man wieder das Wasser durch das Zulaufsrohr den Trichter von unten nach oben durchströmen. Man hat hier nur noch den Vortheil, ganz genau die Stromgeschwindigkeit resp. den Druck des Schlämmwassers im Piëzometerrohr ablesen, d. h. also unter ganz bestimmtem und gleichmässigem Druck schlämmen zu können.

Hat man auf die eine oder die andere Art den Sand völlig frei vom Thon erhalten, so spült man ihn in ein ganz kleines Porzellanschälchen und trocknet ihn zuerst auf dem Wasserbade, sodann im Trockenschrank.

Will man die Korngrössen des Sandes ermitteln, so kann das entweder durch Sieben des trocknen Sandes oder dadurch geschehen, dass man im Schöne'schen Apparat nacheinander unter verschiedenem, d. h. verstärktem Druck schlämmt und die übergehenden Produkte einzeln auffängt und für sich weiterverarbeitet.

Bei der Trennung des Sandes unterscheidet man

Schluff:	Korngrösse bis	0·025	mm
Staubsand:	- -	0·040	-
Feinsand:	- -	0·200	-
Grobsand:	- über	0·200	-

Die exakte Analyse giebt, sofern ein normaler, gebrauchsfähiger Thon vorliegt, ein ziemlich genaues Bild von dem daraus zu fabricirenden Cemente.

Thone mit viel Kieselsäure resp. Sand haben zunächst die Unannehmlichkeit, dass die erbrannten Cementklinker sehr leicht zerrieseln und dann einen minderwerthigen Cement ergeben, sobald man nicht dies Zerrieseln durch Benetzen mit Wasser sofort zum Stillstand bringt. Die Festigkeit solcher Cemente ist auch im Anfang der Erhärtung eine mässige, dagegen schreitet die Nacherhärtung, wenn auch langsam, so doch energisch und sehr stetig bis zu 2 Jahren vorwärts und giebt auch dann erst nur sehr wenig nach. Die Bindezeit dieser Cemente ist lang.

Thone mit viel Thonerde und Alkalien (kohlensauren und Aetzalkalien) ergeben im Gegensatz zu kieselsäurereichen Cementen ein schnelles, ja rapides Abbinden, ihre Festigkeitsergebnisse sind weniger günstig wie diejenigen der Langsambinder. Es erklärt sich das daraus, dass eben in der z. Th. überkurzen Bindezeit die einzelnen Partikelchen solcher Cemente nicht Zeit genug haben, sich möglichst dicht an einander resp. an die Sandkörnchen anzulagern. Thone mit viel Thonerde und Alkali werden vorzugsweise, unter weiterhin noch schwächerem Brennen der Rohmasse, zur Fabrikation von eigentlichen Schnellbindern und Giesscementen verwendet.

Thone andererseits mit höherem Gehalt an Gyps oder Schwefelkies geben unter Umsetzung der Schwefelsäure mit den Alkalien zu schwefelsaurem Alkali wieder langsam bindende Cemente. Enthält der Thon nicht selbst Schwefelsäure, so fügt man event. später dem fertigen Cemente solche in Form von Gyps zu, jedoch nur bis zu 2 %, da viele Cemente bei höherem Gypszusatz Neigung zum Treiben zeigen.

Auch für die technische Aufbereitung der Rohmaterialien spielt die chemische Zusammensetzung der Thone insofern eine wichtige Rolle, als plastische Thone nur leichteren Brand erfordern und festere Ziegel geben, während z. B. sandige Thone, besonders gar in Verbindung mit einem dichten, harten und reinen, d. h. hochprocentigen Kalkstein ein sehr unplastisches Material für die Ziegelung des Cementrohmehls ergeben. Bei der Begutachtung der Thone ist darauf ein erheblicher Werth zu legen.

Die Fabrikation selbst des Portlandcementes kann hier natürlich nur skizzenhaft gestreift werden[1]).

Kalkstein und Thon werden in bestimmten Mengen zusammen gewogen, dann zerkleinert und aus dem hierdurch gewonnenen Rohmehl werden Ziegel geformt. Diese werden noch feucht oder lufttrocken resp. künstlich gedarrt in die Brennöfen gebracht und hier bis zur Sinterung gebrannt. Die Klinker werden dann wieder auf Zerkleinerungsapparaten möglichst fein gemahlen und ergeben schliesslich den Portlandcement, welcher das werthvollste aller bisher bekannt gewordenen Mörtelmaterialien bildet und in seiner Vielseitigkeit bei der Verwendung vielleicht einzig dasteht.

Die Analyse des fertigen Cementes ist im Wesentlichen genau dieselbe wie sie beim hydraulischen resp. beim Luftkalk näher besprochen ist. Man bestimmt auch hier der Reihe nach Glühverlust, Kieselsäure und event. Rest, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und schliesslich auch noch die Alkalien.

Letztere Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

a) Kommt es nur auf den Gehalt an Gesammtalkali[2]) an, so glüht man 10 g Cement nochmals auf dem Gebläse, zieht nach dem Erkalten mit Wasser aus und leitet in die wässrige Lösung Kohlensäure ein, um den Kalk als kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Dann filtrirt man, säuert das Filtrat mit wenig Salzsäure an, dampft zur Trockene und versetzt mit neutralem Ammoniumkarbonat. Hierauf filtrirt man und erhält durch vorsichtiges Abdunsten des Filtrates und schwaches Glühen des Rückstandes im Platintiegel die Alkalien als Chloride.

b) Will man ganz exakt verfahren und schliesslich beide Alkalien getrennt neben einander bestimmen[3]), so zersetzt man 2 g der feinst gepulverten und in einer Platinschale mit Wasser aufgeweichten Substanz mit conc. Schwefelsäure und Flusssäure (1 : 20), dampft auf dem Wasserbade ein und raucht die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig über freiem Feuer ab. Der Rückstand wird in heisser Salzsäure gelöst und dann werden Thonerde, Eisenoxyd und Kalk zusammen mit Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird eingedampft und der Ueberschuss an Ammoniaksalzen wieder vorsichtig abgeraucht. Nun nimmt man den Rückstand mit ganz wenig Wasser

[1]) Man lese hierüber nach in Dr. Carl Schoch, Die moderne Aufbereitung und Werthung der Mörtelmaterialien, Berlin, 1896, Verlag d. Thonind.-Ztg.

[2]) Nach A. Herzfeld.

[3]) Nach Dr. Michaëlis, cf. Dr. Schoch, Moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien, S. 41/42.

auf, giebt ca. 20 ccm Schaffgotsch'scher Lösung[1]) hinzu und filtrirt nach 24 stündigem Stehenlassen die ausgeschiedenen Magnesiasalze ab, indem man mit ca. 30 ccm derselben Lösung nachwäscht. Das Filtrat dampft man zur Trockene, glüht schwach, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit ganz wenig Ammoniak und filtrirt wiederum. Im Filtrate hat man nunmehr nur noch die Alkalien als Sulfate. Man spült in einen Platintiegel, dunstet vorsichtig ab und glüht ganz schwach. Resultat: $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Dann löst man den Tiegelinhalt wieder in verdünnter Salzsäure, versetzt mit Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis ca. zu 1 ccm ab. Hierauf löst man die Natriumverbindung durch eine Mischung von 3 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether, filtrirt das rückständige Kalisalz ab und wäscht mit der gleichen Mischung nach. Das Filter wird nun zusammen mit dem Niederschlage eingeäschert und im Wasserstoffstrom schwach geglüht. Hierbei reducirt sich das Platinchlorid zu metallischem Platin. Das eingeäscherte Filter mit Platin und dem nebenbei gebildeten Kaliumchlorid wird auf ein neues Filter gebracht und mittels recht wenig Wasser das Kaliumchlorid ausgewaschen; es bleibt also auf dem Filter schliesslich nur das metallische Platin zurück, welches getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus seinem Gewicht rechnet man auf Kalium um und hieraus wieder auf Kaliumsulfat. Das Natriumsulfat berechnet sich dann als Differenz vom Gesammtalkalisulfat[2]). —

Da ein hoher Gehalt an Magnesia den Cement als Treiber verdächtigt, so hat man zuweilen nur auf diese zu prüfen und schlägt dazu das folgende abgekürzte Verfahren ein. Man zersetzt 2 g Cement mittels Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale, füllt bis zur Hälfte mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt neben der bereits ausgeschiedenen Kieselsäure mittels Ammoniak und Oxalsäure auf einmal Thonerde, Eisenoxyd und Kalk. Die trübe, mit den Niederschlägen durchsetzte Flüssigkeit spült man in einen Literkolben, kühlt unter der Wasserleitung ab, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Hierauf lässt man absetzen, giesst durch ein Filter und pipettirt von dem nunmehr klaren Filtrat 400 ccm in ein Becherglas. Dann versetzt man mit $^1/_5$ des Volumens, also ca. 80 ccm Ammoniak und fällt die Magnesia wie üblich mittels Natriumphosphates. Die ganze Operation dauert etwa 2—3 Stunden. Die ausgeschiedene Magnesia wird am nächsten Tage abfiltrirt und wie üblich weiter bestimmt. — Resultate bis auf $^1/_4$ % genau.

[1]) Eine Lösung von 235 g kohlensauren Ammons und 180 ccm Aetzammons vom spec. Gewicht 0,92 in 1000 ccm Wasser.

[2]) Vgl. über die von den Kalispecialisten angewendete Art der Kalibestimmung S. 456 ff.

Diese Methode braucht also zur vollständigen Ausführung nur 24 Stunden und eignet sich darum auch zu Reihenbestimmungen.

Die chemische Zusammensetzung des Portlandcementes ist, wie bereits bemerkt, eine ziemlich eng begrenzte[1]):

Kieselsäure	19—26 %
Thonerde	4—10
Eisenoxyd	2— 4
Kalk	57—66
Magnesia	bis 5
Schwefelsäure	- 2
Alkalien	- 3

Eine stärkere Abweichung von diesen Grenzwerthen wird fast immer von Treiberscheinungen und damit Einbusse an Festigkeit begleitet sein. Dies kommt auch in den verschiedenen Normen bei der Definition des Portlandcementes zum Ausdruck:

„Portlandcemente sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden und auf einen Gewichtstheil Hydraulefaktoren mindestens 1,7 Gewichtstheile Kalk enthalten. — Zur Regulirung technisch wichtiger Eigenschaften ist ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2 Proc. des Gewichtes ohne Aenderung des Namens zulässig."

Solch ein üblicher Zusatzstoff ist u. a. Gyps, zur Regulirung der Bindezeit, indem durch Umsetzung der Schwefelsäure mit den Alkalien im Cemente dieser letztere langsam bindend gemacht wird. Eine gleiche Rolle spielt übrigens das Wasser, sodass man in vielen Cementen einen Glühverlust bis zu 3 Proc. konstatiren kann, welcher ausser Wasser dann meist auch noch aus Kohlensäure besteht.

In der obigen Begriffserklärung des Portlandcementes ist nur die unterste Grenze des Gewichtsverhältnisses „Kalk : Hydraulefaktoren", d. h. also des hydraulischen Moduls normirt. Die oberste Grenze liegt für künstliche Portlandcemente gemeinhin bei 2,2, für natürliche Portlandcemente bis zu 2,4[2]).

Im Bezug auf die Eigenschaften, welche ein Cement mit wechselnder Zusammensetzung innerhalb der Grenzen des hydraulischen Moduls ent-

[1]) Einzelne Bestandtheile, z. B. Eisenoxyd, Magnesia und Schwefelsäure sind ausserdem durch die „Normen" in verschiedenen Ländern in ihrem Maximalgehalt beschränkt.

[2]) Vergl. hierzu die „Russischen Normen". Dort berechnet sich das hydraulische Modul nach der Formel $\frac{CaO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1{,}7$ bis 2,2 resp. 2,4.

wickeln wird, ist Näheres beim Thon ausgeführt. Gewisse Eigenschaften, wie z. B. meist Abbinden und zum Theil auch Volumbeständigkeit, lassen sich also bereits aus der chemischen Analyse herauslesen.

Zur weiteren Prüfung des Cementes ist es oftmals wünschenswerth, nicht nur diesen selbst, sondern auch Klinker, aus welchen er resultirte, in den Kreis der Untersuchung einbeziehen zu können.

Schon das Aussehen der Klinker giebt einen gewissen Anhalt zur Beurtheilung des betreffenden Cementes. Die Klinker sollen eine grünlich schwarze Farbe haben; sind sie chokoladenbraun gefärbt, so deutet das einerseits auf nicht völlige Sinterung, andererseits auf Zusatz von Flussspath vor dem Brande, um ein leichteres Sintern resp. besseres Stehvermögen der Klinker zu erzielen. Im letzteren Falle ist die Struktur des Klinkers eine völlig dichte. Hellgelbe Färbung beweist, dass der Klinker nur wenig über die Entsäuerung des Kalkes hinausgekommen ist. Man heisst diese Stücke „Leichtbrand". Sie ähneln wie in der Farbe, so auch in ihrem sonstigen Verhalten sehr dem Romancement und binden z. B. gewöhnlich rapid ab. Im Gegensatz zum gut gesinterten Klinker vertragen sie das Benetzen mit Wasser durchaus nicht und zerfallen dabei zu werthlosem Pulver, ein Beweis, dass der gebildete Aetzkalk noch in keinerlei Verbindung mit den Hydraulefaktoren getreten ist. Der gut gesinterte Klinker soll auch möglichst wenig zum Zerrieseln neigen, also ein gewisses Stehvermögen zeigen. Stärkeres Zerrieseln deutet auf fehlerhaften, z. B. zu scharfen Brand, wie auch auf fehlerhafte chemische Zusammensetzung der Rohmasse. Zu scharf gebrannte Klinker weisen eine basaltartig dichte Struktur, oft von glasigem Aussehen auf. Die Farbe solcher überbrannter Klinker zieht auch meist ins Blaugraue. — „Ueberbrannte" Klinker[1]) sind von geringem Werthe; erst nach dem Durchgang durch dieses Stadium, also bei vollständigem Schmelzen, ergeben sie, wie Dr. Michaëlis nachgewiesen hat, nicht nur einen guten, sondern sogar einen ganz vorzüglichen Cement.

Im Uebrigen vollzieht sich der Brennprocess in der Weise, dass zunächst der kohlensaure Kalk bei etwa 700—900° seine Kohlensäure abgiebt und dann der gebildete Aetzkalk bei höherer Temperatur aufschliessend auf den Thon wirkt.

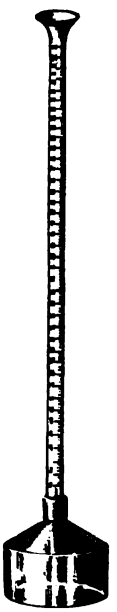
Während resp. in Folge des Brennens wird der Cement mehr oder weniger durch Schlackenansatz und Asche aus den Brennmaterialien in seiner Zusammensetzung etwas modificirt resp. verunreinigt. Rechnet man nämlich bei normalem Brande auf etwa 18 Proc. Brennmaterial zu 100 kg Klinker und den Aschengehalt des Brennmaterials nur zu 10 bis

[1]) Dunkelgefärbte Glasflüsse bedeuten meist nicht überbrannten, resp. geschmolzenen Klinker als vielmehr Schlacken aus den Aschenbestandtheilen etc.

12 Proc., so kommt man immerhin auf ca. 2 Proc. Asche im fertigen Cement. Für genauere Untersuchungen der fabriksmässigen Zusammensetzung des Cementes soll man daher möglichst das gemahlene Produkt aus den Rohmaterialien, d. h. das fertige „Rohmehl" zu Grunde legen. Auch auf den Fabriken ist das üblich: Man prüft zwecks Kontrole der Fabrikation gemeinhin das Rohmehl und zwar, wie bereits beim hydraulischen resp. Luftkalk angegeben, mittels Calcimeters, auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk und durch eine Restbestimmung auf thonigen Antheil. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk wechselt ungefähr zwischen 74,5 Proc. bis zu 76,5 Proc., wobei meist noch ein Aufschlag von etwa 1 Proc. für kohlensaure Magnesia hinzukommt; die Restbestimmung ihrerseits ergiebt entsprechend 22—20 Proc. Gesammtsilikat.

Der fertige Cement ist ein mehr oder weniger dunkelgraues Pulver mit einem schwachen Stich ins Grünliche. Die hellere oder dunklere Färbung wird meist durch höheren Silikatgehalt gegenüber nur wenig Eisenoxyd beeinflusst. Aus diesem Grunde sind Cemente, bei welchen der Thon durch granulirte Schlacke ersetzt ist, meist hell lichtgrau gefärbt, gewöhnlich mit bläulichem Schimmer, welcher von Manganverbindungen herrührt. Bräunliche Verfärbungen im gewöhnlichen Portlandcement deuten auf Zusatz von Flussspath zur Rohmischung, ferner auch auf fehlerhaften Brand durch reducirendes Feuer.

Fig. 127.



Das Portlandcementpulver fühlt sich, im Gegensatz zum Romancement, stets scharf an. Sein specifisches Gewicht liegt, für frischen resp. geglühten Cement, in jedem Falle über 3,0, meist aber darüber hinaus zwischen 3,1 bis 3,2.

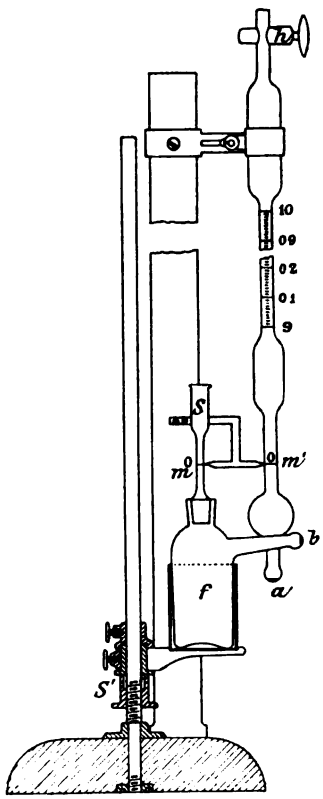
Das specifische Gewicht des Cementes kann man in der üblichen Weise mittels Pyknometers bestimmen. In der Praxis indessen sind meist einige andere Apparate dazu eingeführt.

a) Das Volumenometer von Dr. Schumann (Fig. 127). Dasselbe besteht aus einem Standgefäss aus Glas mit engzusammengezogenem Halse, in welchen eine Glasröhre ganz dicht eingeschliffen ist. Diese Glasröhre ist mit einer Theilung in Kubikcentimeter von 0 bis 40 versehen. Zur Ausführung des Versuches dreht man die am unteren Ende etwas eingefettete Glasröhre dicht in den Hals des Standgefässes ein und füllt mit Terpentin, Benzin oder Ligroïn bis wenig über die Nullmarke auf. Dann giebt man langsam nach und nach 100 g Cement in die Röhre hinein, indem man durch vorsichtiges Aufstossen des ganzen Apparates einem Verstopfen derselben vorbeugt.

Nachdem die 100 g Cement vollständig in den Apparat eingegeben sind, wobei die Flüssigkeitssäule entsprechend steigt, liest man nach kurzem Stehen (2—3 Minuten!) wiederum den Stand der Flüssigkeit ab. Beispielsweise zuerst 1,8 ccm und hernach 33,4 ccm. Die Differenz beider Ablesungen beträgt 33,4—1,8 = 31,6. Es haben also die 100 g Cement 31,6 ccm Flüssigkeit verdrängt; demgemäss ist das specifische Gewicht 100 : 31,6 = 3,16.

b) Der Apparat von Meyer-Malstatt[1]) (Fig. 128). Derselbe besteht aus einer dickwandigen Barometerröhre, welche mit einer Theilung von 9,0 bis 10,0 versehen und nach oben wie nach unten erweitert ist. Oben ist das Rohr mit einem Hahn *h* geschlossen, unten trägt es eine Null-Marke. Es steht weiterhin durch einen Gummischlauch mit einem Glasgefäss *f* in Verbindung, in dessen Hals ein konischer Aufsatz *s* eingeschliffen ist, der ebenfalls eine Marke trägt.

Fig. 128.



Der Apparat ist auf einer starken Platte befestigt und wird so auf die Tischkante gestellt, dass der Gummischlauch zwischen *a* und *b* frei herabhängt und nicht zum Liegen kommt. Dann giesst man durch den Hahn *h* vermittels eines Kapillar-Trichterrohres ca. 110 ccm Alkohol[2]), wobei das Fläschchen *f* entsprechend gesenkt ist. Hierauf werden die Marken *m* und m_1 vermittels Einstellens durch das Fläschchen *f* in die Horizontale gebracht und unter Zuhilfenahme des Trichterrohres durch den Stopfen *s* so viel Alkohol nachgefüllt, dass letzterer nahe unter den Marken *m* und m_1 steht. Durch Heben des Fläschchens *f* wird dann die Bürette bis an die Bohrung des Hahnes *h* gefüllt und *f*, ohne den Hahn zu schliessen, in die ursprüngliche Lage gebracht. Nach 5 Minuten wird *m* und m_1 aufs Neue durch Zugiessen von Alkohol bezw. durch die Mikrometerschraube s_1 genau eingestellt. Alsdann wird der

[1]) Thonind.-Ztg. 1894, S. 344/5.

[2]) Denaturirter Alkohol, welchen man mehrere Tage über Cement hat stehen lassen.

Rand des Schliffes *s* äusserlich sorgfältig mit Fliesspapier getrocknet, *f* gehoben, bis der Alkohol nahe unter der Bohrung des Hahnes *h* steht, und der Hahn geschlossen. Nun entfernt man den Stopfen *s* von dem Fläschchen *f*, füllt 30 g Portlandcement ein und schüttelt letzteren etwas in dem Fläschchen. Dann setzt man den Stopfen *s* wieder ein, öffnet den Hahn *h* und senkt *f* so weit, bis der Alkohol die Marke *m* erreicht. Nach Verlauf von 3 Minuten wird *f* nochmals genau eingestellt und an der Bürette das Volumen des Cementes abgelesen. Aus dem Volumen ist nach der Formel

$$\gamma = \frac{G}{V}$$

das specifische Gewicht zu berechnen oder unmittelbar aus der beigegebenen Tabelle abzulesen.

Spec. Gewichts-Tabelle für Cement:

Angewandte Substanz = 30 g; Alkohol verdrängt = ccm.

ccm	Spec. Gew.	ccm	Spec. Gew.	ccm	Spec. Gew.	ccm	Spec. Gew.
9·00	3·333	9·30	3·226	9·60	3·125	9·90	3·030
1	3·330	1	3·222	1	3·122	1	3·027
2	3·326	2	3·219	2	3·119	2	3·024
3	3·322	3	3·215	3	3·115	3	3·021
4	3·319	4	3·212	4	3·112	4	3·018
5	3·315	5	3·209	5	3·109	5	3·015
6	3·311	6	3·205	6	3·106	6	3·012
7	3·308	7	3·202	7	3·102	7	3·009
8	3·304	8	3·199	8	3·099	8	3·006
9	3·300	9	3·195	9	3·096	9	3·003
9·10	3·297	9·40	3·191	9·70	3·093	10·00	3·000
1	3.293	1	3·188	1	3·090	1	2·997
2	3·289	2	3·185	2	3·086	2	2·994
3	3·286	3	3·181	3	3·083	3	2·991
4	3·282	4	3·178	4	3 080	4	2·988
5	3·279	5	3·175	5	3·077	5	2·985
6	3·275	6	3·171	6	3·074	6	2·982
7	3·272	7	3·168	7	3·071	7	2·979
8	3·268	8	3·165	8	3·068	8	2·976
9	3·264	9	3·161	9	3·064	9	2·973
9·20	3·261	9·50	3·158	9·80	3·061		
1	3·257	1	3·155	1	3·058		
2	3·254	2	3·151	2	3·055		
3	3·250	3	3·148	3	3·052		
4	3·247	4	3·145	4	3·049		
5	3·243	5	3·141	5	3·046		
6	3·240	6	3·138	6	3·043		
7	3·236	7	3·135	7	3·040		
8	3·233	8	3·132	8	3·036		
9	3·229	9	3·128	9	3·033		

Von anderen Apparaten zum selben Zwecke ist noch das Seger'sche Volumenometer und dasjenige von Erdmenger-Mann zu empfehlen. Letzteres lässt sich sehr einfach durch eine 50 ccm-Bürette ersetzen, nebst entsprechendem Kölbchen von 50 ccm Fassungsraum bis zur Marke. Man lässt zur Ausführung des Versuches aus der Bürette 25 ccm Terpentin in das Kölbchen einfliessen, giebt dann in dieses 50 g Cement hinein und lässt schliesslich nach einigem Umschütteln weiter Terpentin bis zur Marke einfliessen. Die Theilung der Bürette ist umgekehrt von unten nach oben anzubringen, so dass man direkt die Anzahl ccm verdrängter Flüssigkeit = x ablesen kann. Die Aufrechnung ist dann dieselbe wie beim Schumann'schen Apparat:

$$\gamma = \frac{50}{x};$$

Neben diesen exakten Gewichtsbestimmungen ist noch vielfach, besonders in Frankreich, auch die Bestimmung des Litergewichtes üblich, und zwar in lose eingelaufenem wie auch in eingerütteltem Zustande. Diese Prüfung ist eine ganz unmaassgebliche. Feingemahlene, also technisch besser erstellte Fabrikate werden stets ein geringeres Litergewicht ergeben. Und der Schluss z. B. vom Litergewicht auf das Hektolitergewicht ist ebenfalls falsch, weil sich im grösseren Gefäss die grössere Menge Cement auch viel dichter zusammenlegt und ein relativ höheres Gewicht ergeben wird, Thatsachen, welche dem Verfasser zu wiederholten Malen in der Praxis vorgekommen sind, wenn Hektolitergewicht vorgeschrieben war und die Kontrolprobe im Litermaass vorgenommen wurde.

Wie soeben angedeutet, ist die Mahlung der Cemente, sowohl im fertigen Zustande wie besonders in der Rohmehlmischung, von ganz wesentlicher Bedeutung.

Je feiner die Mahlung der einzelnen Rohmaterialien, um so inniger wird sich deren Mischung bewirken lassen und mit der vermehrten Oberfläche wird auch die wechselseitige Reaktion sich um so intensiver gestalten[1]). Ebenso werden sich die einzelnen Partikelchen des fertigen Cementes um so inniger, fester und dichter an einander resp. an den Sand im Mörtel anlegen können, je feiner der Cement gemahlen ist[2]).

Man prüft also die Feinheit des Rohmehls resp. des Cementes,

[1]) Speciell ist besonders feine Mahlung des Rohmehls sogar direkt geboten, wenn dasselbe mit Quarzsand belastet ist.

[2]) Man hat hierbei aber nicht zu vergessen, dass schwach gebrannter Klinker natürlich leichter fein zu mahlen ist als gut gesinterter, letzterer aber wieder besseren Cement liefert.

indem man dieselben gewöhnlich auf Sieben von bestimmter Maschenzahl auf einer Flächeneinheit absiebt. Meist werden dazu 3 Siebe von 4900, 2500 und 900 Maschen pro 1 qcm resp. 70, 50 und 30 Maschen auf das laufende Centimeter benutzt. Bei diesen Sieben wird die Drahtstärke gleich der halben Maschenweite gesetzt. — Der Versuch wird mit 100 g Material vorgenommen; seine überaus einfache Handhabung erübrigt eine genauere Beschreibung.

Das Rohmehl soll durchschnittlich so fein gemahlen sein, dass es das 900-Maschensieb vollständig passirt und auf dem 4900-Maschensiebe nicht mehr wie 15 Proc. Rückstand hinterlässt; für Cement kann man auf 1—2 Proc. Rückstand auf 900 und 20 Proc. Rückstand auf 4900 Maschen gehen.

Auch der Sand, mit welchem die Mörtelprüfungen des Cementes vorgenommen werden, soll als „Normalsand" eine ganz bestimmte Korngrösse aufweisen. Da er als Zwischenprodukt beim Absieben auf dem 60- resp. 120-Maschensiebe resultirt, so soll er beim Passiren des ersteren keinen Rückstand auf demselben hinterlassen, andererseits aber vollständig auf dem letzteren zurückbleiben, ohne dass irgendwelche Theilchen durch dieses Sieb hindurchgehen.

Während der Normalsand, um einen Vergleich der verschiedenen Cementmörtel anstellen zu können, ein Korn von ganz bestimmter Grösse aufweisen soll, ist beim Sande in der Praxis gerade das Gegentheil der Fall. Sand von ganz gleicher Korngrösse ist ungünstig, da er zu einem „satten", d. h. vollkommen dichten, porenfreien Mörtel unverhältnissmässig viel Kittsubstanz, d. h. Cement erfordert. Hat man dagegen Sand von verschiedener Korngrösse, so werden zunächst die kleineren Körnchen die Hohlräume zwischen den grösseren zum grossen Theil ausfüllen, so dass nur wenig Cement erforderlich wird, um durch Ausfüllen des noch restirenden Hohlraumes einen satten Mörtel zu liefern. Bei der Siebprobe von Sanden ist darauf grosser Werth zu legen: Sand mit allen Korngrössen ist entsprechend höher zu bewerthen, wie solcher von verhältnissmässig ein und derselben Korngrösse.

Man hat nun der obigen Prüfung auf Mehlfeinheit vorgeworfen, dass es fast unmöglich sei, wirklich exakt gearbeitete Siebe mit der genauen Maschenzahl, sowie der richtigen Drahtstärke und Maschenweite in der Praxis zu erhalten. Besonders Dr. Michaëlis hat daher vorgeschlagen[1]), das Absieben durch Abschlämmen zu ersetzen. Indessen ist hierin ein Vortheil durchaus nicht zu ersehen. Es sei gern zugegeben, dass die käuflichen Siebe durchaus nicht genau den gestellten Anforderungen entsprechen. Aber auch das Abschlämmen hat seine Nach-

[1]) Thonind.-Ztg. 1895, S. 548/9.

theile. Es ist doch ganz klar, dass im Schlämmtrichter selbst beim konstantesten Drucke die Strömung in der Mitte stets lebhafter sein wird als an den Gefässwandungen, ein Fehler, der demnach jedes genaue Einstellen auf bestimmten Druck resp. bestimmte Stromgeschwindigkeit vollkommen illusorisch macht.

Die technischen Prüfungen des Cementes werden fast ausschliesslich damit eingeleitet, dass man den Cement entweder für sich allein oder zusammen mit Sand der Einwirkung des Wassers aussetzt, indem man ihn mit demselben zu einem Brei anrührt resp. „anmacht". Dazu wird gewöhnlich ein recht erheblicher Ueberschuss genommen; im Uebrigen vermag der Cement, wie C. Prüssing nachgewiesen hat, anfangs nur ausserordentlich wenig Wasser chemisch zu binden.

Als äusserlich sichtbares Zeichen dieser Einwirkung des Wassers auf den Cement resp. den Cementmörtel setzt das „Abbinden" ein, welches in 2 Phasen erfolgt, dem Beginn und dem Ende des Abbindens. Beide Erscheinungen haben mit der nach erfolgtem Abbinden mehr oder weniger energisch einsetzenden „Erhärtung" nichts zu thun.

Das Abbinden ist ein sehr wesentlicher Faktor für die Klassificirung eines Cementes. Je nach der chemischen Zusammensetzung des Cementes und dem Temperaturgrade, welchem derselbe beim Brennen ausgesetzt war, unterscheidet man nach der Schnelligkeit, mit welcher das Abbinden und speciell dessen Beginn eintritt, die einzelnen Cemente in

Rapidbinder resp. Giesscemente bis zu	5	Minuten	beendigter	Bindezeit
Schnellbinder von	10—20	„	„	„
Mittel- resp. Normalbinder von	1—3	Stunden	„	„
Langsambinder über	3	„	„	„

Die Bindezeit wird auch noch durch verschiedentliche äussere Faktoren, also abgesehen von der chemischen Zusammensetzung und dem Brenngrade, recht erheblich beeinflusst. Dahin gehört in erster Linie die Menge des Anmachewassers.

Nun kommt es aber bei fast allen diesen Prüfungen nicht auf wirklich absolute, sondern nur auf relative, d. h. auf Vergleichszahlen an. Demgemäss müssen andererseits alle Prüfungen auf durchaus einheitlicher Grundlage basiren.

Da also für das Abbinden des Cementes die Menge von Anmachewasser sehr wesentlich ist, so muss der zu untersuchende Cement genau in der einheitlich festgesetzten Weise zunächst auf seine Wasserkapacität geprüft werden. Für diese Prüfung haben wir eine rein praktische und eine wirklich exakte.

a) In der Praxis, d. h. z. B. auf der Baustelle kann man nach

den französischen Vorschriften den Wasserzusatz in der Weise bestimmen, dass man den Cement mit einer ungefähren Menge Wasser zu einem plastischen Brei oder einer Kugel anmacht. Hierbei ist die Wassermenge derartig zu bemessen, dass beim Zusammenballen des Cementes zur Kugel an den inneren Handflächen nicht merkliche Mengen des Materials haften bleiben. Lässt man dann die Kugel aus 50 cm Höhe herabfallen, so soll sie sich nur abplatten, ohne aber Risse zu erhalten. Ebenso soll sich der Cementbrei glatt von der Kelle ablösen und beim Fall aus 50 cm Höhe den Zusammenhang bewahren, ohne zerklüftet zu werden.

b) Im Laboratorium prüft man exakter in der Weise, dass man mittels eines Konsistenzmessers auf den in eine Dose eingegebenen Cementbrei einen Piston von 1 cm Durchschnitt bei einer Belastung von 300 g einwirken lässt und die Tiefe des Eindringens dieses Pistons in den Cementbrei an einer Skala abliest. Die Höhe der Dose resp. des darin befindlichen Cementbreies beträgt 40 mm, demgemäss ist die Skala, von unten nach oben gelesen, von 0—40 mm eingetheilt. Man kann also die Tiefe des Eindringens des Pistons in den Cementbrei an der Skala direkt ablesen. Die richtige Wassermenge, „Normalkonsistenz", ist diejenige, bei welcher der Piston in Höhe von 5—7 mm im Brei stecken bleibt. Andernfalls ist der Versuch mit etwas mehr oder weniger Wasser zu wiederholen, wobei jedesmal auch anderer Cement zu nehmen ist; ein Wasserzusatz zu dem vorerst benutzten Brei, um ihn flüssiger zu machen, ist absolut unzulässig.

Fig. 129.

Hat man auf diese Weise die entsprechende Wassermenge ermittelt, deren ein Cement bedarf, um einen Brei von Normalkonsistenz zu bilden, so prüft man auf Abbinden mittels des gleichen Apparates, nur dass hier das Piston durch eine Nadel (Vicat-Nadel) Fig. 129 von 1 mm Querschnitt ersetzt und zur Ergänzung der Normalbelastung von 300 g ein schwererer Teller aufgesetzt wird. Man lässt nun zur Prüfung auf Abbinden die Nadel in den Cementbrei herab: durchdringt dieselbe den Brei nicht mehr vollständig, sondern bleibt bei Theilstrich 1—2 stecken, so beginnt der Cement zu binden. Man prüft zuerst jede Minute,

dann nach 5 Minuten alle 2 Minuten und nach einer Viertelstunde alle 5 Minuten, wie weit das Abbinden vorwärtsschreitet. Hinterlässt die Nadel auf dem Brei nur noch einen gerade sichtbaren Eindruck, so dreht man die Dose mit dem abgebundenen Brei um und prüft nochmals auf der Unterseite, bis auch dort die Nadel einen eben noch sichtbaren Eindruck hinterlässt. Die Prüfung der Oberseite ist nicht maassgebend, da sich auf dieser gewöhnlich etwas Schlamm absetzt und dieser eine härtere Kruste bildet.

Für die Prüfung auf Abbinden haben Goodmann, Professor Tetmajer und Professor Martens sinnreiche Apparate konstruirt, welche das Abbinden automatisch prüfen. Erstens aber ist der Preis dieser Apparate sehr hoch, 200 bis 700 Mark, und zweitens ist es noch gar nicht bewiesen, dass alle diese rein mechanischen Prüfungen auch wirklich dem Charakter des Abbindens entsprechen.

Viel rascher und einfacher prüft man das Abbinden, indem man aus Cementbrei[1]) von Normalkonsistenz auf einer Glasplatte flache Kuchen von 10—12 cm Durchmesser und 1 cm Dicke herstellt, welche nach dem Rande zu nur wenig dünner auslaufen. Man prüft dann nur durch einen Druck mit dem Fingernagel: bleibt der Eindruck in den Kuchen klaffen, fliesst also der Brei an dieser Stelle nicht wieder in einander, so beginnt der Cement abzubinden; bringt der Fingernagel nur einen eben noch sichtbaren Eindruck hervor, so hat der Cement sein Abbinden beendet.

Die Temperaturerhöhung, welche der Cement beim Abbinden zeigt, ist verschieden. Normal- und Langsambinder erfahren eine Temperaturerhöhung von kaum 3° C., während Rasch- und Rapidbinder eine solche bis zu 12° aufweisen.

Bei allen Abbindeprüfungen ist der Cementbrei in der Dose resp. der Cementkuchen auf der Glasplatte mit einem Uhrglase gut bedeckt zu halten, um ein vorzeitiges Austrocknen zu verhüten. Die Kuchen müssen unter allen Umständen bis zum erfolgten Abgebundensein in einer gleichmässig feuchten Atmosphäre gehalten werden. Unterlässt man dies, so wird dabei einmal eine fehlerhafte, d. h. zu schnelle Bindezeit herauskommen und andererseits können die Kuchen mehr oder weniger von Schwindrissen durchsetzt werden, welche oftmals leicht mit Treibrissen verwechselt werden. Diese Risse verlaufen meist spiralförmig, ohne an dem Ende zu klaffen. Sie entstehen in Folge der einseitig raschen Austrocknung der Oberfläche des Kuchens, mit welcher der Kern nicht Schritt hält. Das Resultat der dadurch bedingten inneren Spannungen sind dann bei Auslösung derselben die „Schwindrisse".

[1]) Es genügen hierzu 75—100 g Cement für jeden einzelnen Probekuchen.

Von grösserem Einfluss auf das Abbinden ist dann noch die Temperatur der Luft und des Wassers. Warme Luft und warmes Wasser beschleunigen ganz beträchtlich das Abbinden, kalte Luft und kaltes Wasser verlängern dasselbe in entsprechendem Maasse[1]). Die Temperatur beider soll sich möglichst zwischen 15—18° C. bewegen.

Hat man es mit sehr schnell bindenden Cementen zu thun, so kann es leicht vorkommen, dass man denselben „überrührt", d. h. das Abbinden setzt schon ein, während man den Cement eben erst anmacht. In solchem Falle tritt wohl ein zweites, aber dann weniger energisches Abbinden ein. Man prüft also unbekannte Cemente zunächst in der Weise, dass man sie mit reichlich Wasser anmacht, rasch umschwenkt und dann eine eventuelle Krustenbildung beobachtet. Solche Rapidbinder müssen erst an der Luft etwas ablagern resp. mit etwas Wasser und Gyps versetzt werden, ehe sie weiter geprüft werden dürfen. Oder aber, es wird direkt gewünscht, auch die Prüfung solcher Rapidbinder durchzuführen.

Schnellbinder bedürfen beim Anmachen auch meist eines stärkeren Wasserzusatzes als Normal- und Langsambinder. Im Uebrigen bewegt sich der Wasserzusatz zwischen 25—36 Proc. und steigt nur für ganz frische Cemente oder Rapidbinder bis 40 Proc. — Zu viel Wasser darf ein Cement ebenfalls nicht erhalten; er wird dann, wie auch der Kalk, „ersäuft", d. h. in der Entfaltung seiner mechanischen Eigenschaften beträchtlich herabgemindert.

Die beiden Haupteigenschaften, welche ein guter Cement zeigen soll, sind Volumbeständigkeit und Festigkeit, d. h. der Cement soll sowohl für sich wie auch mit Sand im Mörtel die ihm bei der Verarbeitung gegebene und beim Abbinden angenommene Form dauernd beibehalten, ohne mürbe zu werden, Verkrümmungen oder Risse zu erhalten oder gar gänzlich zu zerfallen, und er soll ferner in Folge fortschreitender Erhärtung eine möglichst hohe Festigkeit erreichen. In diese beiden Punkte sind so ziemlich alle wesentlichen Prüfungen des Cementes auf seine Eigenschaften als Mörtelmaterial zusammengefasst.

Volumbeständigkeit. Das Wesen der Volumbeständigkeit ist in den vorstehenden Zeilen ausgedrückt und soll für Wasser wie für Luft Geltung haben. Die Volumbeständigkeit ist insofern ein ganz wesentlicher Faktor, weil zum grossen Theil von ihr auch der Grad der Festigkeit abhängt, welche ein Cement erreichen kann. Mangelnde Volumbeständigkeit äussert sich darin, dass die Proben aus solchem Cemente an der Luft zunächst „absanden", mürbe werden und schliesslich

[1]) Das Abbinden folgt also dem meist gültigen Gesetze, dass auch chemische Reaktionen durch Kälte merklich herabgestimmt werden.

gänzlich zerfallen, während sie im Wasser Verkrümmungen erfahren, netzartige Risse über den ganzen Kuchen oder radialverlaufende Kantenrisse erhalten, welche nach dem Rande zu auseinanderklaffen. Auch Warzenbildung deutet auf schlechte Volumbeständigkeit, d. h. „Treiben" des betreffenden Cementes.

Die üblichen „Normenproben" auf Volumbeständigkeit bestehen einfach darin, dass man die Kuchen, wie sie bereits für die Prüfung auf Abbindezeit angefertigt wurden, einfach unter Wasser legt und dann längere Zeit (28 Tage) darin belässt. Zeigen sich nach Ablauf dieser Frist nicht jene vorbeschriebenen Treiberscheinungen, so spricht man den Cement als genügend volumbeständig an. Abgesehen nun, dass diese Proben nicht immer scharf resp. sicher genug und z. B. für „Gypstreiben", d. h. Treiben in Folge zu hohen Gehaltes an Schwefelsäure, unter Umständen sogar noch zu kurz sind, beanspruchen sie viel zu viel Zeit. Man hat deshalb nach beschleunigten Proben gesucht und diese auch gefunden in

a) Heintzel's Kugel-Glühprobe,
b) Darre resp. Dampfdarre und
c) Michaëlis' Kochprobe.

Ausser diesen Proben sind hier und da noch einige andere üblich, z. B. Prüssing's Presskuchen-Probe und Erdmenger's Hochdruckprobe; indessen gewähren die obigen drei Proben schon ein genügend scharfes Bild über die Volumbeständigkeit eines Cementes.

a) Heintzel's Glühprobe. Man befeuchtet 150 g Cement mit nur so viel Wasser, dass er sich in der Hand gerade noch zu einer Kugel ballen lässt, d. h. mit ca. $^2/_3$—$^3/_4$ des für Normalkonsistenz benöthigten Wassers. Diese Kugel setzt man sofort nach der Anfertigung auf ein Drahtnetz oder eine Eisenplatte und erhitzt sie darauf während 3 Stunden. Etwaiges Treiben zeigt sich darin, dass die Kugel von unten her sich aufblättert und durch Risse mehr oder weniger tief zerklüftet wird.

b) Darre und Dampfdarre. Man stellt sich aus 75 g Cement mittels der für Normalkonsistenz nöthigen Menge Wassers einen Brei her, dem man durch einen gehöhlten runden Löffel zunächst Kugelgestalt giebt, und bringt ihn auf eine dünne Glasplatte, wo man ihn durch senkrechtes Aufstossen derselben sich zu einem Kuchen von ca. 10 cm Durchmesser und 1 cm Dicke ausbreiten lässt. Die Ränder sollen nicht unnöthig flach verlaufen. Die fertigen Kuchen werden 24 Stunden lang, jedenfalls aber bis nach erfolgtem Abbinden, in feuchter Atmosphäre gehalten, dann bis zur Sättigung in Wasser getaucht und auf eine Eisenplatte gebracht, wo sie während 3 Stunden auf 180—210° C. erhitzt werden. — Diese gewöhnliche Trockendarre kann man noch durch

Ueberdecken eines Uhrglases verschärfen: Dampfdarre. Die Kuchen sind dann im Anfang der Prüfung der Einwirkung heisser Dämpfe ausgesetzt.

c) Kochprobe. Zur Ausführung derselben bringt man die gleichen Kuchen[1]), wie sie für die Darrprobe benutzt werden, in ein Gefäss mit kaltem Wasser und bedeckt dasselbe mit einem Uhrglase. Dann erhitzt man zum Kochen und belässt die Kuchen in dem kochenden Wasser während 3 Stunden.

Bleiben bei den Proben b und c die Kuchen klingend hart, so deutet das auf vollständige Volumbeständigkeit. Andernfalls treten die oben geschilderten Treiberscheinungen auf, ja in der Kochprobe können schlechte Cemente vollständig zu Brei zerfallen.

Die Ursachen des Treibens sind sehr verschiedener Art; sie mögen hier nur gestreift werden. Zunächst kommt schlechte, d. h. nicht genügend feine Mahlung und unzureichende Mischung der Rohmaterialien in Betracht, dann mangelhaftes Brennen, zu hoher Schwefelsäuregehalt, sowie ebenfalls eine Ueberschreitung der oberen Grenze des hydraulischen Moduls. Auch die Magnesia soll in Mengen über 5 Proc. Veranlassung zum Treiben geben; indessen ist hierfür noch kein endgültiger Beweis erbracht.

Aus umfassenden Volumbeständigkeitsprüfungen Tetmajer's[2]) scheinen folgende Punkte in Bezug auf die Volumbeständigkeit von Cementen klargelegt zu sein:

1. Portlandcemente, welche die Kuchenproben, Luft- und Wasserlagerung, tadellos bestanden haben, zeigen auch in den beschleunigten Volumbeständigkeitsversuchen tadelloses Verhalten.

2. Portlandcemente, welche in der Kuchenprobe-Luftlagerung zweifelhaftes Verhalten zeigten, abgesandet, bezw. früher oder später mürbe und rissig wurden oder gänzlich zerfallen sind, haben auch die beschleunigten Volumbeständigkeitsversuche nicht bestanden.

3. Portlandcemente, die in der Kochprobe nach etwa 3 Stunden zu Brei zerfallen sind, in der Darrprobe spec. in der Dampfdarre nach 3 Stunden sich werfen, kantenrissig, mürbe und leicht zerreiblich werden bezw. zerfallen und in der Glühprobe die charakteristischen Rissebildungen erleiden, beginnen, an der Luft belassen, oft schon nach 6 Monaten zu zerfallen.

4. Portlandcemente, welche bei der Kochprobe innerhalb 3 Stunden zu Brei zerfallen und in der Darr- und Glühprobe gleich schlechtes

---

[1]) Tetmajer kocht Kugeln (wie bei der Glühprobe beschrieben), und nicht in Süsswasser, sondern in Seewasser.

[2]) Hydraulische Bindemittel, 1893, Heft 6, S. 230 u. 231.

Verhalten zeigen, bestehen weder die Kuchenprobe-Luftlagerung noch diejenige der Wasserlagerung. Die ersten Anzeichen schädlicher Volumveränderungen kommen bei diesen Cementen oft schon nach wenigen Tagen zum Vorschein, und zwar reagiren diese Cemente unter Wasser wesentlich rascher als an der Luft.

5. Tadelloses Verhalten im Wasser lässt durchaus nicht auf gleiches Verhalten an der Luft schliessen. Portlandcemente, welche unter Wasser stehen, an der Luft aber wenn auch erst nach längerer Zeit die anfängliche Kohäsion allmählich fortschreitend verlieren, werden als eigentliche „Lufttreiber" angesprochen. —

Alle Cemente nun erfahren wie auch die natürlichen und künstlichen Bausteine gewisse Aenderungen in der Ausdehnung, die für normale Cemente im Wasser in einer Ausdehnung, an der Luft in einer Schwindung bestehen.

Diese Dehnungsverhältnisse werden mittels des Bauschinger'schen Tastapparates (Fig. 130) bestimmt[1]). Schwache Dehnung im Cemente wirkt weil verdichtend entsprechend günstig, stärkere würde unter Umständen den Zusammenhang des Mörtels gefährden.

Der Apparat ist folgendermaassen eingerichtet: An dem einen Schenkel des Messingbügels *A* befindet sich die Mutter für eine feine Mikrometerschraube, für welche auf der Trommel *B* noch $^1/_{100}$ Umdrehungen gemessen und Zehntel dieser Theile, also $^1/_{1000}$ Umdrehungen geschätzt werden können. Die ganzen Umdrehungen zeigt die Theilung *C*. Am andern Schenkel des Bügels befindet sich die Drehungsaxe eines Fühlhebels *D*—*D*, dessen kurzer Arm in eine stumpfe Stahlspitze endigt, während der längere, einen Index tragende Arm von einer Feder *E* stets nach links gedrängt wird. Diese Feder findet ihre Stütze an einer rahmenartigen Fortsetzung des linken Bügelschenkels nach oben hin, an welchem Rahmen auch eine kleine Theilung *F* mit markirtem Mittelstrich angebracht ist.

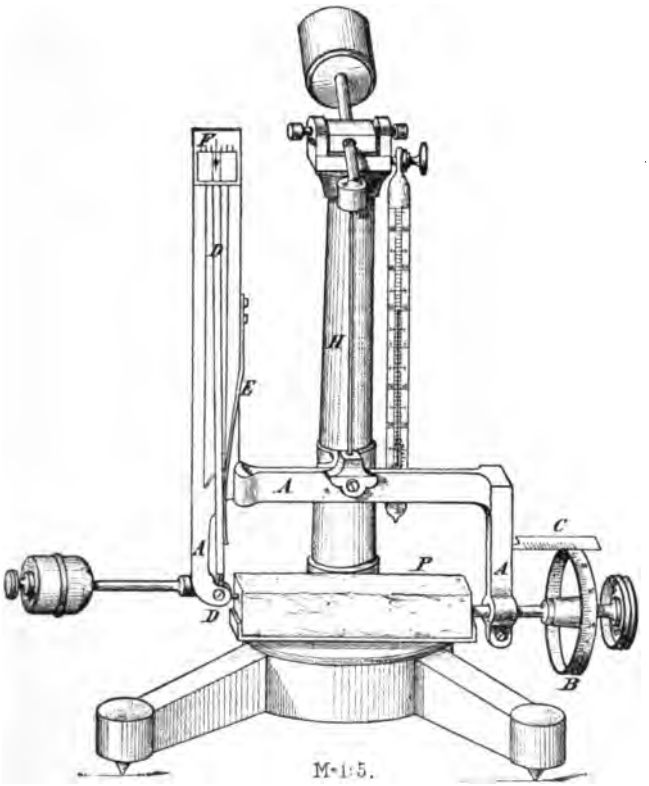
In eine ähnliche stumpfe Spitze, wie der kleine Arm jenes Fühlhebels, endigt die Mikrometerschraube, und beide Spitzen legen sich beim Gebrauch des Instrumentes in entsprechende Körner, welche in die kleinen etwas hervorstehenden Deckflächen der eingekitteten Konusse eingelassen sind. Um aber dieses Anlegen der Spitzen ohne seitlichen Druck bewerkstelligen zu können, ist der mittels eines Gegengewichtes ausbalancirte Bügel in der Mitte seines Quersteges mittels eines dicken Messingdrahtes *H* an dem einen Ende eines Waagebalkens so aufgehängt, dass er nach beiden Seiten und auch auf- und abwärts leicht

[1]) Mittheilung a. d. mech.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule in München 8, 13.

beweglich ist. Zu dem Ende bewegt sich der Messingdraht *H* an beiden Enden in Kugelgelenken und der Bügel selbst noch zwischen zwei Spitzenschräubchen um eine horizontale Axe, während am andern Ende des Waagebalkens ein verschiebbares Gewicht den ganzen Bügel nebst Aufhängevorrichtung balancirt.

Auf diese Weise ist es möglich, das Instrument, wenn nöthig, unter gleichzeitiger Drehung der Mikrometerschraube, so an das Probe-

Fig. 130.



stück anzulegen, wie oben gesagt wurde. Darauf wird die Mikrometerschraube so weit vorwärts bewegt, bis der längere Arm des Fühlhebels auf der andern Seite auf den markirten Mittelstrich der Theilung einspielt. Man ist dann sicher, dass die Stahlspitzen der Schraube und des Fühlhebels mit einem bestimmten, der Stärke der Feder *E* entsprechenden Druck gegen ihre Körner gedrückt werden und kann dann den Stand der Mikrometerschraube ablesen. Dass beim Gebrauch des Instrumentes die Einstellung des Fühlhebels stets von einer Seite her

bewerkstelligt werden muss, etwa stets durch Vorwärtsdrehen der Mikrometerschraube, um den todten Gang derselben zu eliminiren, bedarf keiner näheren Erwähnung.

In Betracht zu ziehen ist bei den Messungen, dass dieselben stets bei ein und derselben Temperatur stattfinden müssen; eventuell muss also nachträglich eine Korrektur stattfinden, welche für $\pm 1^0$ C. = $\pm$ 0,002 Skalatheile beträgt. Auch sollen die Proben im Wasser resp. an der Luft mindestens 3 Stunden vorher im temperirten Raume untergebracht sein.

Die erstmalige Ausmessung des Probekörpers, welcher zu 95 cm Länge als quadratisches Prisma in eine entsprechende Form eingeschlagen wird, geschieht nach 48 Stunden, während das Einkitten der Metallkörnchen bereits nach 24 Stunden erfolgte. Dabei müssen die Probekörper stets ganz genau und immer wieder in ein und derselben Lage eingespannt werden, um jegliche Fehlerquelle auszuschliessen.

Nun entspricht der Nullpunkt der Skala bei genau einspielendem Fühlhebel einer Tasteröffnung von 95,000 mm. Ein Umgang der Messschraube = 1 Skalatheil = 0,500 mm, ein Trommeltheil $= \frac{0{,}500}{100} =$ 0,005 mm.

Für 100,000 mm absolute Länge z. B. ergiebt sich eine Ablesung von 10,000 Skalatheilen, aus welcher Ablesung die Länge des ausgemessenen Stabes mit Hinzurechnung der vorstehend angegebenen Tasterweite bei Null (95,000 mm) $= \frac{10{,}000}{2} + 95{,}000 = 100{,}000$ mm folgt. — Als Kontrole hierfür dient ein beigegebenes, in Holz. gefasstes Stahlstäbchen von genau 100,000 mm Länge.

Festigkeit. Die Bedeutung des Portlandcementes beruht im Wesentlichen auf der ganz bedeutenden Erhärtung, sowohl im reinen Zustande wie im Normalmörtel resp. in der Praxis im Beton etc. Die Festigkeiten, welche der Portlandcement in Folge dieser besonders Anfangs überaus energischen Erhärtung erreicht, übertreffen diejenigen aller übrigen Mörtelmaterialien ganz erheblich. Sie bestätigen durchaus den Satz, dass mit der Verdichtung eines Materials auch seine Festigkeit wächst, indem dem dichteren Mörtelmaterial auch ein dichterer Mörtel entspricht.

Die Festigkeit eines Portlandcementes hängt also wesentlich von dem Grade der Verdichtung, d. h. der scharfen Sinterung beim Brennen ab. Als Kontrole hierfür dient das specifische Gewicht. — Aber auch von anderen Faktoren hängt die Erhärtung und damit die erlangte Festigkeit ab. Zunächst spricht hier die chemische Zusammensetzung mit. Je höher ein Cement im Kalkgehalt, desto energischer ist seine

Anfangserhärtung, während seine Endfestigkeit durch einen Cement mit viel Kieselsäure, trotz schwächerer Anfangsenergie, im Laufe der Zeit nicht unerheblich übertroffen wird. Auch stark eisenhaltige Cemente erlangen keine besonders hohen Festigkeiten: Kalkferrat wird von Wasser angegriffen, während Kalksilikate und Kalkaluminate, besonders in den Monoverbindungen, dem Wasser ausgezeichnet widerstehen.

Auch das Wasser spielt eine Rolle, indem hartes sowie Kohlensäure haltendes Wasser höhere, weiches Wasser niedrigere Festigkeiten ergiebt. Ebenso wirkt Seewasser wegen seines Gehaltes an Schwefelsäure (Magnesiasulfat!) zersetzend.

Gleichfalls von Bedeutung ist die Bindezeit, insofern mit Beschleunigung derselben die Festigkeiten niedriger, bei Verlangsamung dagegen höher ausfallen; desgleichen die Mehlfeinheit des Cementes, sofern gut gesinterte Klinker zur Vermahlung gelangt sind.

Ferner wirkt der Sand im Mörtel mitbestimmend auf die Festigkeit: reiner, thonfreier Sand mit scharfen Ecken und Kanten und gemischter Korngrösse ist allen anderen vorzuziehen.

Mit der starken Verdichtung des Cementes bei der Sinterung der Klinker steigt wesentlich auch die Eigenfestigkeit desselben. Dieselbe ist eine so hohe, dass schon darin ein ganz augenfälliges Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Mörtelmaterialien liegt, und z. B. Proben aus reinem Cement nur aus dem Grunde angefertigt werden, um den Portlandcement als solchen zu identificiren. Und hauptsächlich sind es die Proben auf Druckfestigkeit, welche bei reinem Cement dieses charakteristische Merkmal aufweisen[1]).

An Anmachewasser bedürfen die Proben aus reinem Cement gewöhnlich ca. 19—22 Proc., die Proben aus Normalmörtel meist 7,5 bis 11 Proc., und zwar hier wieder die Raschbinder mehr Wasser als die Langsambinder, und ebenso Proben, welche von Hand gefertigt werden, mehr als solche von Maschinenarbeit.

Zur Herstellung der Proben wird der reine Cement oder der Normalmörtel mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt und damit tüchtig

[1]) Ueber das Wesen der Erhärtung des Portlandcementes sind die Akten noch nicht abgeschlossen; es erscheint sogar recht fraglich, ob wir überhaupt jemals darüber ins Klare kommen werden, da hierbei chemische und physikalische Processe neben einander hergehen und die chemischen Verbindungen sich nicht fassen lassen. Die Aufstellung einer chemischen Formel oder Funktion ist denn auch bisher noch nicht gelungen. Z. B. spielt die Mehlfeinheit des Cementes, wie schon bemerkt, eine grosse Rolle, ebenso die Menge und Temperatur des Anmachewassers, wiewohl diese Menge durchaus in keinem stöchiometrischen Verhältnisse zu den Bestandtheilen des Cementes steht. Andererseits wieder erhärten kalkreiche Cemente rascher, kieselsäurereiche Cemente dagegen energischer etc.

verrührt. Hierbei ist Acht zu geben, dass einmal damit der Beginn des Abbindens nicht versäumt wird und andererseits nicht durch zu starkes Aufdrücken der Mischkelle die Sandkörnchen zerrieben werden. Am besten mischt man mittels einer Gabel mit kurzen, starken Zinken[1]). Dann wird die Masse in die Form eingegeben und nun von Hand oder mit einem Apparat in dieselbe eingeschlagen, bis sie vollkommen verdichtet ist. Geschieht dies von Hand, so macht sich dieser Zeitpunkt der erreichten Dichtigkeit dadurch kenntlich, dass der Brei in der Form plastisch wird und sich an der Oberfläche etwas Wasser absondert. Bei Maschinenarbeit soll diese Wasserabsonderung ebenfalls nach einer bestimmten Anzahl von Schlägen erfolgen.

Für das Einschlagen des Cement- resp. Mörtelbreies von Hand dient ein Spatel, welcher früher ca. 350 mm lang war und eine Aufschlagfläche von 40 × 80 mm bei einem Gewicht von 250, 300 oder 350 g hatte. Es hat sich indessen herausgestellt, dass es vortheilhafter ist, einen schwereren Spatel zu wählen, etwa zu 750 g.

Für das Einschlagen mittels maschineller Vorrichtung dienen zwei Apparate, der Hammerapparat von Böhme und die Fallramme von Tetmajer.

a) Der Böhme'sche Apparat (Fig. 131) ist ein ausbalancirter, sogenannter Schwanzhammer von 2 resp. 3 kg Gewicht, welcher um eine Axe nahe dem unteren Ende schwingt und eine konstante Fallhöhe von 250 mm hat. Dieser Hammer wird durch ein Daumenrad mit Vorgelege in Bewegung gesetzt und macht 120 resp. 150 Schläge, wobei nach 12 resp. 15maliger Umdrehung des 10zahnigen Daumenrades eine automatische Zählvorrichtung die Ausrückung von selbst besorgt.

b) Die Tetmajer-Fallramme (Fig. 132) ist ein aus 250 mm resp. 500 mm Höhe frei herabfallendes Gewicht von 2 resp. 3 kg, welches durch ein Friktionsrad gehoben wird. Die Tourenzahl beträgt 120 resp. 150 Schläge, nach welchen der Apparat die Ausrückung selbstthätig vornimmt.

Letzterer Apparat erfüllt somit die Forderung einer einheitlichen Arbeitsleistung für Zug- wie für Druckprobekörper, denn seine Arbeitsleistung ist für 1 ccm Trockensubstanz

$$\text{für Zug} = \frac{120 \times 2 \times 0{,}25}{200} = 0{,}3 \text{ mkg},$$

$$\text{für Druck} = \frac{150 \times 3 \times 0{,}50}{750} = 0{,}3 \text{ mkg}.$$

[1]) Zur maschinellen Mischung des Cementmörtels hat Steinbrück einen kleinen Apparat konstruirt, welcher in der von Prof. Martens modificirten Form von Schmelzer (Magdeburg) gebaut wird. Derselbe besteht aus einer ringförmig vertieften Schale, in welche der Mörtel eingegeben wird. Bei axialer Rotation derselben wird dann der Mörtel durch festgestellte Spatel unter Anwendung von Druck durch eine abgeflachte Kugel rasch und innig durcheinander gemischt.

Fig. 131.

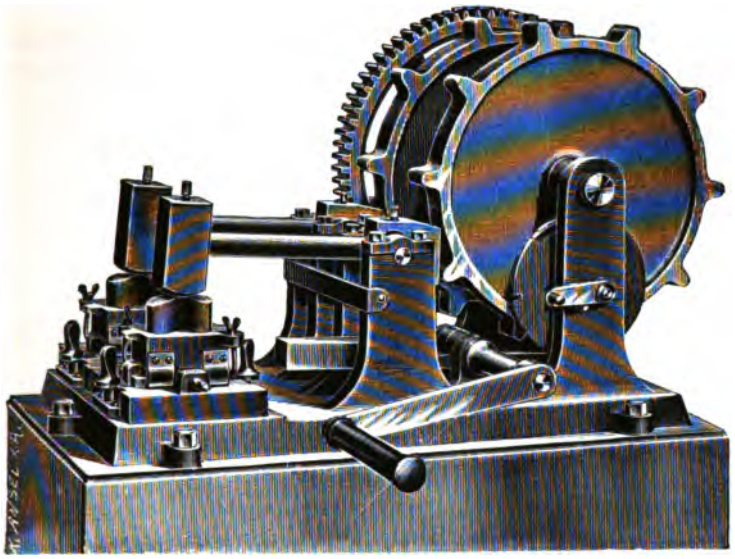
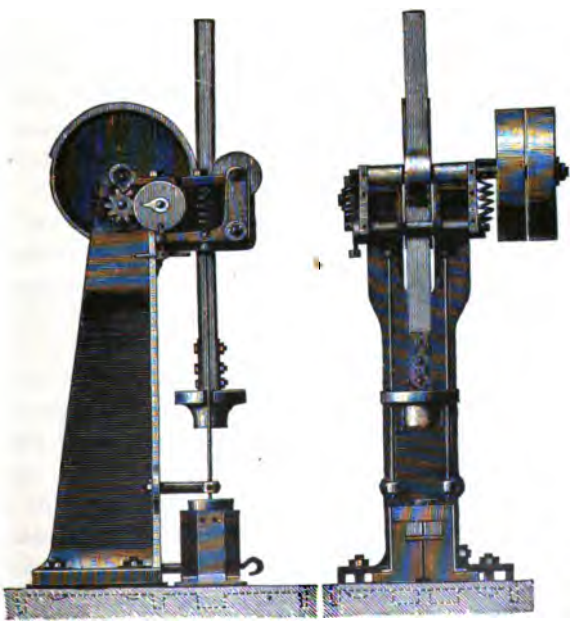


Fig. 132.



Als Formen für die Zugproben dienen 8-förmig ausgeschnittene Formen von 22,2 mm Höhe und 22,5 mm Breite an der eingeschnürten Stelle und einem dementsprechenden Zerreissquerschnitt von 5 qcm. Als Formen für die Druckproben dienen Würfel von 7,07 cm Kantenlänge und einer dementsprechenden Druckfläche von 50 qcm. Der kubische Inhalt der Zugprobe beträgt 70 ccm, derjenige des Würfels 354 ccm. Daraus erhellt ohne Weiteres, dass trotz alledem von einer durchaus einheitlichen Herstellung beider Arten Probekörper und demgemäss einer Vergleichbarkeit derselben keine Rede sein kann. Es ist dies umsomehr hervorzuheben, weil z. B. auch der Böhme'sche Apparat von vornherein meist nicht die Einheitlichkeit der Anfertigung gewährt, da auf der grössten Anzahl von Fabriken dieser Apparat nur mit dem 2 kg-Hammer und 150 Schlägen ausgestattet ist, dabei dann aber gleichmässig zur Anfertigung von Zug- wie von Druckprobekörpern verwendet wird. Andererseits aber wird gewöhnlich bei den Prüfungen in das Ergebniss auch das Verhältniss der Zugfestigkeit zu der Druckfestigkeit einbezogen.

Nachdem der Cement- oder Mörtelbrei in die Form eingeschlagen ist, wird das Ueberstehende mit einem geraden, unelastischen Messer abgestrichen und die Oberfläche mit ein paar Strichen geebnet und geglättet. Dann öffnet man den Schraubenverschluss der Form und schält vorsichtig den Probekörper aus derselben heraus. Bei Druckproben kann das wegen der Adhäsion des Cementes an den Flächen erst nach dem Abbinden resp. nach 24 Stunden geschehen, falls man nicht vorzieht, sich zu diesem Zwecke eines Entformers zu bedienen. Letzteres aber ist durchaus wünschenswerth: die Körper fallen glatter aus und werden fester. Auch kann man die Formen sofort wieder benutzen. Ferner arbeitet man mit ungetheilten Formen, wodurch die Querschnitte der Proben gleichmässiger ausfallen.

Für das maschinelle Entformen von Probekörpern hat Michaëlis[1]) einen kleinen handlichen Apparat (Fig. 133) konstruirt, welcher der Form der Vikatnadel nachgebildet ist. In einem seitlich gebogenen Arm oder Halter läuft in einer Führung ein Vierkantstab, welcher oben einen Druckknopf und unten eine Stahlplatte trägt von fast genau dem lichten Querschnitt der Form. Der Stab lässt sich durch eine Schraube feststellen. Ausserdem sind 2 kurze Vierkantstäbe am Apparat, welche zur Führung der betreffenden Form dienen und genau in 2 Kerben derselben so einpassen, dass in dieser Stellung die Form genau unter der entsprechenden Pressplatte des Vierkantstabes resp. Stempels liegt.

Zum Entformen wird die glatt abgestrichene Form unter den Stempel gebracht und dicht an die Führungsstäbe angelegt. Dann senkt

[1]) Thonind. Ztg., 1891, S. 337 u. 338.

man den Stempel mit leichtem Druck auf die Form, stellt ihn mittels der Schraube fest und kann nunmehr leicht und bequem die Form nach obenhin vom Probekörper abziehen. Dann löst man die Schraube, lüftet den Stempel etwas und nimmt den Probekörper fort.

Diese Art des Entformens, welche zudem den Probekörper in keiner Weise in seinem Zusammenhange lockert, gewährt noch den Vortheil, absolut parallele Flächen zu schaffen, was in dem Falle von Werth ist, dass man die Zerreissproben nach dem Zerreissen auch noch drücken will. Es genügen dazu ein paar ganz leichte Schläge mit der Hand auf den Druckknopf, welche man, will man ganz genau und peinlich arbeiten, von der Schlagzahl in den Einschlag - Apparaten abziehen kann. Der Apparat ist also in mehrfacher Hinsicht vortheilhaft und empfehlenswerth und zwar für Zug- wie für Druckfestigkeitskörper.

Fig. 133.

Der entformte Probekörper wird sofort in eine Zinkkiste gesetzt, welche mit einem Deckel verschliessbar ist. Es geschieht dies aus dem Grunde, um das vorzeitige Austrocknen des Probekörpers besonders durch warme Zugluft zu verhindern, indem man ihn auf diese Weise in einer gleichmässig feuchten Atmosphäre belässt. Nach 24 Stunden resp. frühestens nach erfolgtem Abbinden des Probekörpers wird derselbe unter Wasser oder an die Luft gelegt. Das Wasser ist alle 8 Tage zu erneuern.

Luftproben sind nur wenig üblich: die Austrocknung der Probekörper ist zu ungleichmässig; das erzeugt dann Spannungen in denselben und verursacht dadurch schlechte Festigkeiten.

Unter Wasser bleibt der Probekörper bis zu dem Augenblick, wo

er geprüft werden soll. Man nimmt ihn dann heraus, trocknet ihn oberflächlich rasch ab und spannt ihn in den Apparat ein.

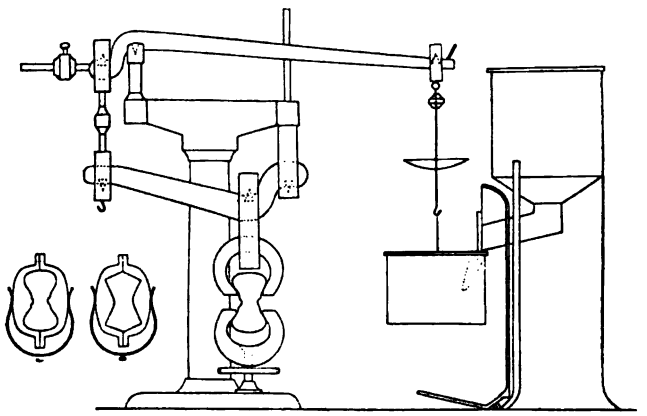
Die gewöhnlichen Festigkeitsprüfungen sind diejenigen auf Zug- und auf Druckfestigkeit. Für beide Prüfungen sind recht brauchbare Apparate konstruirt worden, und zwar für

a) Zugfestigkeit der Hebelapparat nach Frühling, Michaëlis & Co., Berlin,

b) Druckfestigkeit: 1. die Amsler-Laffon'sche hydraulische Presse nach dem Amagat'schen Princip und 2. die Weber'sche Presse.

a) Der Zugfestigkeits-Apparat (Fig. 134), meist nur nach Michaëlis benannt, beruht auf einem Doppelhebelsystem mit 10 × 5facher = 50facher Uebersetzung.

Fig. 134.



Die obere Klammer, in welche der zu zerreissende Probekörper eingespannt wird, hängt auf einem Dorn, die untere ist mittels Kugelgelenks an einer Schraubenspindel mit Stellrad befestigt.

Diese Klammern mit gewölbten Angriffsflächen gewährleisten ein sicheres Angreifen der Zugkraft in vier Punkten.

Ein Gegengewicht dient zur genauen Ausbalancirung des ganzen Hebelsystems und zur Einstellung in die Gleichgewichtslage, wobei die Ebenen, welche man sich durch die Schneidekanten gelegt denkt, horizontale sind.

Zur Ausführung des Versuches hängt man einerseits den Probekörper vorsichtig in die ganz lockeren Klammern, und andererseits den Becher zur Aufnahme des Schrotes in die dazu bestimmte Aufhängevorrichtung. Der Becher soll dabei etwa 7 cm über dem Boden entfernt

sein. Nun bringt man durch Anziehen der Schraubenspindel die beiden Klammern dicht an den Probekörper, wobei streng darauf zu achten ist, dass derselbe genau eingehängt ist, damit die Zugkraft aller 4 Angriffspunkte genau dieselbe ist.

Ist die Einhängung des Probekörpers und des Bechers so weit fertig, so lässt man nunmehr das Schrot in den Eimer laufen, wobei der letztere im ersten Momente etwas mit einem Finger unterstützt wird, um den ersten Stoss des Schrotes unschädlich zu machen. Beim Zerreissen des Probekörpers an der eingeschnürten Stelle fällt der Becher mit Schrotinhalt herab und schliesst dabei zugleich automatisch den Schrot-Zulaufsapparat.

Der Becher nebst Schrot wird darauf auf einer Waage gewogen; das mit 10 multiplicirte Gewicht $\left(\frac{\text{50fache Uebersetzung}}{\text{5 qcm Querschnitt}}\right)$ ergiebt alsdann das Zerreissgewicht resp. die Zugfestigkeit des geprüften Probekörpers.

Um sehr schwache Probekörper, z. B. Kalkluftmörtel, prüfen zu können, ersetzt man den grossen Schrotbecher durch einen solchen von geringerem Gewicht und balancirt ausserdem dieses selbst mittels des Gegengewichtes mit dem ganzen Hebelsystem aus. Man kann auf diese Weise von 1 kg Zugfestigkeit an prüfen. —

Auf die Resultate ist das mehr oder weniger rasche Einlaufen des Schrotes in den Eimer von nicht unbeträchtlichem Einfluss. Das Einlaufen ist deshalb dahin zu reguliren, dass pro Sekunde 100 g, in der Minute also 6 kg Schrot den Auslauf passiren.

Die Zugfestigkeit des Cementes und zwar als Normalmörtel (1 Cement : 3 Sand) ist vorläufig noch immer diejenige, welche als „normengemäss“ geprüft wird und demgemäss maassgebend ist, obwohl Cement fast niemals auf Zugfestigkeit beansprucht wird. Die Zugfestigkeit von reinem Cement hat schon weit mehr Werth, weil sie ein Bild von dem geprüften Mörtelmaterial giebt: Portlandcement hat rein die weitaus höchste Eigenfestigkeit unter allen Mörtelsubstanzen, aber im Normalmörtel kann er oftmals von Romancementen übertroffen werden.

Der Prüfungstermin von Cementmörtel ist normengemäss nun derjenige nach 28 Tagen (1 Tag an feuchter Luft, 27 Tage unter Wasser) und zwar ausschliesslich für Wasserlagerung. Die deutsche Normenfestigkeit soll alsdann minimal 16 kg betragen.

Zweckmässig ist es indessen, nicht nur diesen Endtermin, sondern auch die Vortermine von 3 und 7 Tagen zu prüfen. Es ist ganz klar, dass z. B. ein Cement, dessen Festigkeiten an diesen drei Terminen zu 10 kg, 15 kg und $22\frac{1}{2}$ kg gefunden werden, entschieden höher zu bewerthen ist als ein solcher, dessen Festigkeiten an den drei Terminen sich zu 16 kg, 20 kg und 22 kg ergeben, trotzdem doch die Endresultate

fast dieselben sind. Aber der erstere Cement bewegt sich in einer stärker aufwärts schreitenden Festigkeitskurve als der letztere, welcher vielleicht schon nach 6 Monaten seine Grenze erreicht hat, während der andere die seinige bis zu 2 Jahren steigert. — Ausser den angegebenen drei Terminen soll man möglichst auch nach 3 und 6 Monaten sowie nach 1 und 2 Jahren prüfen, da eigentlich nur die so erhaltene Festigkeitskurve maassgebend für die Bewerthung eines Cementes ist.

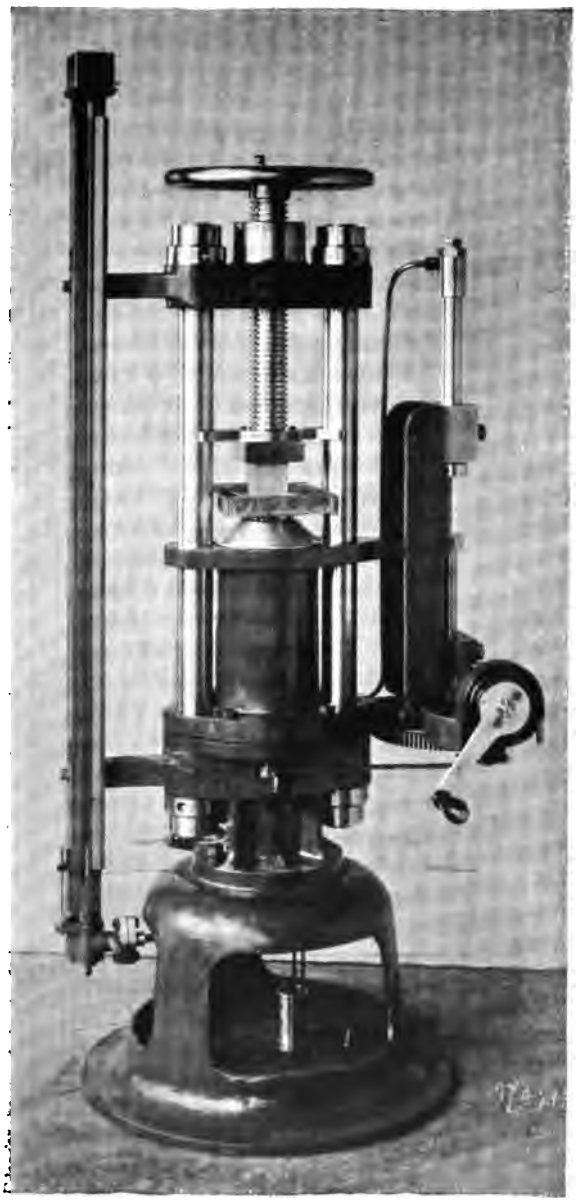
b) Druckfestigkeits-Apparate. 1. Unter den Apparaten zur Prüfung auf Druckfestigkeit hat in den letzten Jahren derjenige von Amsler-Laffon in Schaffhausen (Fig. 135) unbestritten die erste Stufe und zugleich ausgedehnteste Verbreitung erreicht. Der Apparat arbeitet mittels hydraulischen Druckes und beruht auf dem Amagat'schen Princip, statt mit der Kolbendichtung durch Manchetten nur mit dicht eingeschliffenem Kolben und dickflüssigem Oel zu arbeiten. Dadurch wird die Reibung aufgehoben und es tritt an deren Stelle die Klebrigkeit des Oeles.

Der Apparat hat als Hauptheile zwei senkrecht über einander gestellte Cylinder, die durch die Zugstangen der Presse und zwei am unteren Ende derselben angebrachte Muttern zusammengehalten werden. Im oberen Cylinder sitzt, mit Spielraum eingeschliffen, der Presskolben. Sein oberes Ende besitzt eine sphäroidale Vertiefung, eine Pfanne, die zur Aufnahme der unteren Druckplatte dient. Diese Druckplatte sitzt mit einem kugelförmigen Untertheil in der erwähnten Pfanne. Die obere Druckplatte sitzt an der mit einem Griffrad versehenen Druckschraube und ist ähnlich der unteren Druckplatte geformt und konstruirt.

Am oberen Presscylinder ist die Antriebskurbel des Apparates befestigt. Das rückwärtige Ende der Kurbelspindel trägt zwei Zahnräder, von denen das kleinere beim Hingange, das grössere beim Rückgange der Pressspindel sich in Eingriff befindet. Wird die Kurbel von unten über links nach oben gedreht, so wird eine langsam fortschreitende Bewegung und damit ein Eindringen der genannten Pressspindel in den ölgefüllten Raum des oberen Presscylinders, also Druck erzeugt. Soll die Pressspindel zurückgezogen, d. h. in die Ausgangsstellung gebracht werden, so hat man einfach die Antriebskurbel in entgegengesetzter Richtung zu drehen. Dadurch wird eine kleine Keilkonstruktion eingerückt; es tritt die kleine Uebersetzung in Thätigkeit und die Pressspindel kehrt in rascher Bewegung in ihre Ausgangsstellung zurück.

Der untere Presscylinder enthält den grossen Kolben des Differentialmanometers; der kleine Kolben dringt behufs Druckaufnahme durch den Boden in den oberen Presscylinder ein. Nahe am oberen Rande des unteren Cylinders befindet sich eine kleine rechteckige Oeffnung, aus welcher ein mit dem Differentialmanometer fest verbundener Hebel

Fig. 135.



hervorragt. Dieser Hebel dient dazu, den Differentialkolben des Apparates während des Versuches zu bewegen. Bei der grossen Empfindlichkeit des Manometers ergaben sich nämlich zuweilen kleine Anstände, die dadurch behoben wurden, dass der ausbalancirte Hebel, mittels einer angemessenen Führung an die Kurbelwelle gehängt, von dieser automatisch in Bewegung gesetzt wird. Der Hohlraum des unteren Presskolbens ist zum kleineren Theile mit Quecksilber, im Uebrigen mit Ricinusöl gefüllt, welches nach Bedarf mittels einer kleinen, seitlich rückwärts am unteren Presscylinder befestigten Handpumpe eingebracht werden kann. Durch ein eisernes Röhrchen steht der untere Presscylinder mit der lothrechten, auf einer Latte unwandelbar befestigten, ziemlich weiten Glasröhre des Manometers in Verbindung. Die Latte selbst wird durch zwei an dem Apparat befestigte Arme getragen. Auf der Vorderseite dieser Latte schleift, durch eine kleine Mikrometerschraube verstellbar, eine zweite, die Theilungen tragende Latte. Der Nullpunkt der Theilung befindet sich unten und kann mittels der genannten Mikrometerschraube auf den jeweiligen Stand des Quecksilbers im Glasrohr des Manometers eingestellt werden. In diesem Glasrohr ist ein ausbalancirter, eiserner Stabschwimmer angebracht. Der Faden, an welchem das Gegengewicht des Schwimmers hängt, läuft über eine, am oberen Ende der festen Latte ganz leicht gebremste, kleine Rolle. Der leiseste Zug am Faden der Bremsbacke genügt, um den Stabschwimmer in eine langsame Abwärtsbewegung zu versetzen. Sitzt demnach der Schwimmer auf der Quecksilbersäule auf und steigert man den Druck im Apparate, so wird vermöge der gewählten Konstruktion der Stabschwimmer nahezu widerstandslos mitgenommen und bleibt an der höchst erreichten Stelle der Quecksilbersäule stehen, wenn der Druck absichtlich oder zufolge der Ueberwindung der Kohäsion des Materials eines Versuchskörpers abnimmt und die Quecksilbersäule zu sinken beginnt.

Die bei den Prüfungen erforderlichen Handgriffe etc. etc. sind die folgenden:

Einlagern des Probekörpers in den Apparat,

Ein bis zwei Mal Hin- und Herbewegen des Differentialkolbens von Hand oder mittels der Antriebkurbel,

Einstellen des Nullpunktes der Theilungen auf das Niveau der Quecksilbersäule bezw. auf den unteren Rand des Schwimmers,

Anziehen der oberen Druckplatte mittels des Griffrades der Pressschraube,

Druckertheilung durch entsprechende Bewegung der Antriebskurbel,

Ablesen der gefundenen Druckfestigkeit des Probekörpers am Manometer,

Zurückführen der Pressspindel durch die entsprechende Kurbelbewegung,

Reinigen des Apparates von dem zerbröckelten Material des Probekörpers.

Der Amsler-Laffon'sche Apparat arbeitet sehr exakt und giebt bei entsprechend guter Anfertigung der Probekörper recht befriedigende Resultate. Leider ist er nur etwas zu empfindlich und bedarf sehr vorsichtiger Handhabung, passt also kaum in ein Fabrikslaboratorium. Auch ist der Preis ein sehr hoher.

Da indessen die Ermittelung der Druckfestigkeit eines Cementes eine viel wichtigere als diejenige der Zugfestigkeit, so hat man verschiedentlich kleinere und billigere Pressen konstruirt. Von diesen Pressen ist recht tauglich und giebt für die Technik in der Praxis vollkommen genügend scharfe Resultate diejenige von J. Weber & Co., Uster (Schweiz), und zwar in der vom Verfasser modificirten resp. verbesserten Form und ist für Fabriken äusserst empfehlenswerth.

Fig. 136.

Die Weber'sche Presse (Fig. 136) besteht ebenfalls aus zwei Pressplatten, deren obere durch eine Schraubenspindel auf und ab beweglich ist. Als Führung dieser Schraubenspindel dient eine eiserne Traverse, welche durch zwei Eisensäulen am unteren Theile des Apparates befestigt ist. Der untere Theil der Presse besteht aus dem Presscylinder nebst Presskolben, welch' letzterer die untere Pressplatte trägt und durch Manchetten gegen Oelverlust abgedichtet ist. Am Vordertheil des Apparates ist die Kolbenführung angebracht, welche einerseits den in das Oel einzutreibenden Kolben, andererseits ein Doppelmanometer trägt.

Das eine derselben ist für hohe, das andere, durch eine kleine Schraubenspindel abstellbare ist nur für niedere Festigkeiten (Kalkmörtel-

proben etc.) justirt. Der Druck des eingetriebenen Kolbens wird durch das Oel einerseits auf die Pressplatten, andererseits auf die Manometer übertragen und kann direkt abgelesen werden. Benutzung des Apparates wie bei der Amsler-Presse. —

Die Druckfestigkeit eines guten Cementes ist eine ganz bedeutende; sie beträgt Anfangs ungefähr das 8—9fache der Zugfestigkeit, steigt aber im Laufe der Zeit bis auf das 12—15fache. Als Prüfungstermine sind 3, 7 und 28 Tage, 3 und 6 Monate und 1 und 2 Jahre einzuhalten, sowohl für reinen Cement wie für Normalmörtel. Als Druckform dient ein Würfel von 7,07 cm Kantenlänge und 50 qcm Druckfläche.

Ausser der Zug- und Druckfestigkeit wird noch auf Adhäsions- und neuerdings auch auf Biegungs- und Lochungsfestigkeit geprüft.

a) Adhäsionsfestigkeit. Man wählt als Haftmaterial entweder natürlichen Stein, Marmor, gerauhtes Glas, Ziegel oder auch, nach Michaëlis, Haftkörper aus fettem Cementmörtel, etwa 1 Cement : 2 Sand. Man bringt den Haftkörper in den unteren Theil der Form ein, füllt dann den zu prüfenden Mörtelbrei auf und schlägt denselben von Hand ein. Dann legt man eine Glasscheibe auf, dreht dieselbe mit Form und Inhalt um und drückt mittels eines Holzkernes den fertigen Probekörper aus der Form. — Michaëlis hat für seine Probe noch besondere Formkästen gewählt, welche die Anfertigung der Adhäsionsproben merklich erleichtern.

Nichtsdestoweniger hat sich die Prüfung auf Adhäsionsfestigkeit nicht besonders einzuführen vermocht. Es bildet sich nämlich zwischen dem Haftkörper und dem eingeschlagenen Mörtel eine Schlammschicht, welche die Genauigkeit der Resultate stark beeinträchtigt.

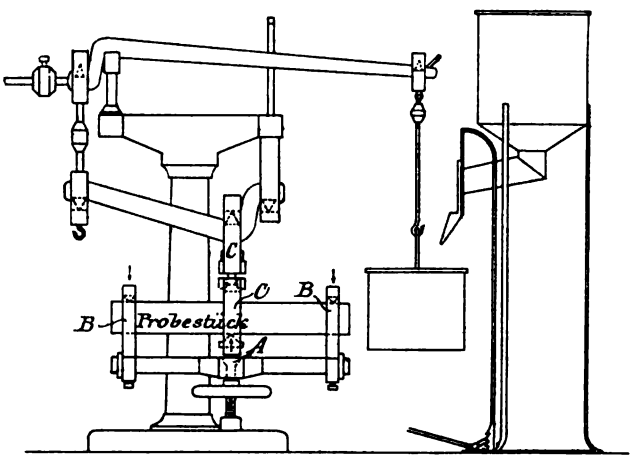
Die weitere Behandlung erfolgt genau wie bei den Zugfestigkeitsproben im Normal-Zerreissapparat, welcher dazu mit entsprechenden Klammern ausgerüstet werden kann.

b) Biegungsfestigkeit[1]). Zur Prüfung auf Biegungsfestigkeit eignet sich der bekannte Zerreissapparat, nachdem derselbe dazu mit der nöthigen Einrichtung (Fig. 137) versehen ist. Diese besteht aus einer genügend kräftigen stählernen Brücke *A*, die an Stelle der unteren Zugklammern auf der mit dem Handrad versehenen Zugschraube im Kugelgelenk sitzt. Auf den beiden cylindrischen Schenkeln der Brücke sind die Sättel *B B* aufgesteckt, welche die äusseren Stütz- bezw. Auflagepunkte des Probestabes bilden. Der Angriff der Kraft befindet sich in der Mitte des Stabes auf der unteren Seite, indem sich hier die Druckschneide des Gehänges *c* an den Probestab anlegt. Durch Belastung des

[1]) Nach Michaëlis, Thonind.-Ztg. 1898, 408. Protokoll des Vereins Deutscher Portlandcement-Fabrikanten.

Hebelwerkes wird das Gehänge *c* gehoben, die Schneide wird gegen das Probestück gedrückt und schliesslich wird, nach genügender Steigerung der Last, der Bruch des Stabes herbeigeführt. Spannweite und Querschnittsdimensionen des Probestabes sind behufs Vereinfachung der Berechnung der Biegungsfestigkeit auf ein bestimmtes Maass gebracht. Zunächst ist für den Versuch ein Probestab von quadratischem Querschnitt mit 4 cm grosser Querschnittsseite vorgesehen, da dieser Stab nach Durchführung des Biegungsversuches auch für Druckversuche vorzüglich geeignet ist. Als Spannweite ist ein freier Abstand der Stützschneiden von 256 mm angenommen. Für diesen Querschnitt und die bezeichnete Spannweite ergiebt sich die Biegungsspannung *s* gleich dem 30fachen der am Hebel 1 : 50 aufgewandten Last. Die Verschiebung der

Fig. 137.



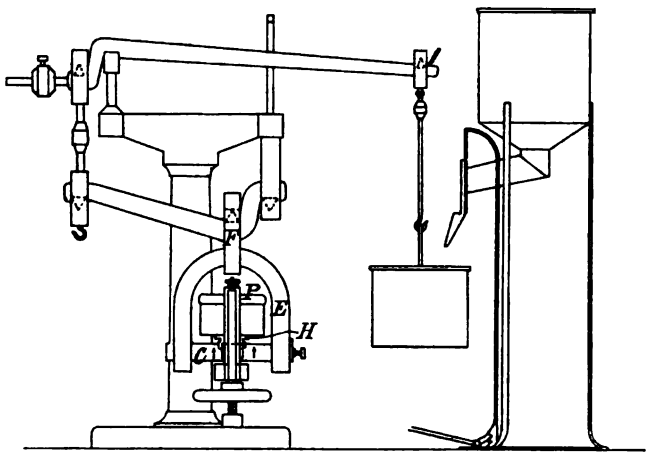
Sättel *B B* ist auf der Brücke *A* nach aussen durch zwei Stellringe begrenzt. Nach der Mitte der Brücke zu verschoben, ergiebt sich für die Sättel ein Endabstand von 100 mm. Diese Stützweite kommt bei kleinen Probestäben mit 2,2 cm quadratischem Querschnitt in Anwendung. Zum Brechen der 2 cm dicken Stäbe muss die Druckschneide des Gehänges um 2 cm gehoben werden. Dieselbe ist zu diesem Zweck mit seitlichen Führungsleisten versehen und zum Verschieben im vertikalen Sinne eingerichtet. Durch Unterlage eines 2 cm dicken Stahlklötzchens wird die verlangte erhöhte Lage erhalten.

In der Praxis beträgt die Biegungsfestigkeit etwa das Doppelte der Zugfestigkeit.

c) Lochungsfestigkeit. Ueber den Erhärtungsprocess verschaffen Versuche mit Eintreiben von Dornen in den Cement oftmals wünschens-

werthen Aufschluss. Auch den dazu benutzten Apparat hat Michaëlis mit dem Normalzerreissapparat in Verbindung gebracht. Als Probekörper werden die in der 8 cm weiten und 4 cm hohen cylindrischen Dose des Vicat'schen Nadelapparates erzeugten Cylinder benutzt. Der Probecylinder wird in den Rahmen *A* eingebracht und gegen eine stählerne Druckplatte gelagert, wobei er zunächst auf einer in vertikaler Richtung verstellbaren Konsole *H* ruht. Der Rahmen *A* selbst sitzt, im Kugelgelenk beweglich, auf der Stellschraube des Zerreissapparates. Unter dem Probestück befindet sich ein Stahldorn in der Brücke *C*. Letztere wird von dem hufeisenförmigen Bügel *E* getragen, der auf der Spitze des Gehänges *F* ruht. Hiernach muss der Dorn, bei einer Belastung des Hebelwerkes, der aufwärts gerichteten Bewegung des

Fig. 138.



Gehänges *F* folgen, sodass er, während der Probecylinder im Rahmen *A* an der Druckplatte fest anliegt, in den Cylinder bei entsprechend gesteigerter Last eindringt. Zur leichteren Einführung der Probecylinder ist einer der Arme des Rahmens *A* mit Charnier versehen, sodass der Rahmen nach einer Seite zu vollständig geöffnet werden kann. Der bewegliche Arm ist aus Stahl von genügender Widerstandsfähigkeit.

Die Prüfung von Mörteln durch Eintreiben von Dornen ist bereits mehrfach in Frankreich in Gebrauch und zwar an Stelle der früher hierzu üblichen, für diesen Zweck aber völlig unzureichenden Vicat-Nadel. Die Nadel von 1 qmm Querschnitt ist zu schwach; für die Dorne ist ein solcher von 1 qcm wohl am besten geeignet. Speciell für Festigkeiten von Kalken dürfte dieses Verfahren sehr angebracht erscheinen.

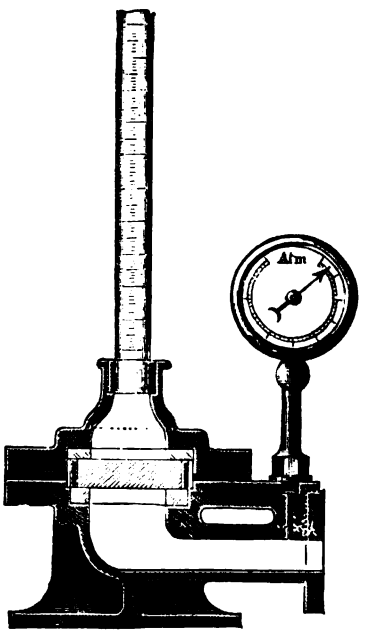
Von anderweitigen Prüfungen sind noch zu nennen und werden verschiedentlich ausgeführt:

a) die Mörtelausgiebigkeit,
b) die Wasserdurchlässigkeit,
c) die Frostbeständigkeit und
d) die Abnutzbarkeit.

Von den vorstehenden Prüfungen ist

a) die Mörtelausgiebigkeit bereits beim Luftkalk beschrieben. Die Ausgiebigkeit von Cementmörteln wird mit demselben Apparate in analoger Weise, nur ohne das Wasserbad, ausgeführt. Man mengt 100 g Cement mit der fraglichen Menge Sand, d. h. 300, 400, 500 etc. g, giebt das Gemisch in die Dose und setzt nach und nach so viel Wasser hinzu, dass schliesslich die Masse beim Aufstossen sich in einen Brei verflüssigt, über welchem dann noch einige Kubikcentimeter Wasser stehen bleiben. Diese zieht man mit etwas Fliesspapier vorsichtig ab und lässt dann den Apparat, mit einem Uhrglase bedeckt, 24 Stunden stehen. Darauf giebt man mit der Pipette 200 ccm Wasser auf und kann direkt das Volumen des gebildeten Mörtelbreies ablesen.

Fig. 139.



b) Die Wasserdurchlässigkeit wird mit folgendem Apparat (Fig. 139) bestimmt[1]). Derselbe besteht aus einem Bodenstück und einer gusseisernen Haube, welche in eine in ccm getheilte Glasröhre ausläuft. Zwischen dem Bodenstück und der Haube wird der zu prüfende Probekörper zwischen Gummischeiben mit 4,5 cm Lochweite eingeklemmt. Das auf einem Betonsockel unwandelbar montirte Bodenstück des Apparates besitzt ein mit Manometer ausgerüstetes Flanschenrohr, welches an eine Wasserleitung mit mindestens 4,5 Atmosphären Ueberdruck angeschlossen wird. Zwischen Bodenstück und Wasserleitung wird zum Leeren des Apparates und behufs Regulirung etwaiger Schwankungen des Wasserdruckes ein T-Stück mit Ablasshahn eingeschaltet. Während

[1]) Tetmajer, Hydraul. Bindemittel 1893, Heft 6, S. 109—111.

des Versuches steht dieser Hahn theilweise geöffnet, sodass das überschüssige Wasser abfliessen kann. Selbstredend ist auf diesem Wege eine exakte Regulirung der auftretenden Druckschwankungen nicht erreicht; immerhin zeigt das Manometer nunmehr unwesentliche Schwankungen. Die Erzeugung der Probekörper geschieht von Hand. Das zu prüfende Bindemittel wird im gewünschten Mischungsverhältnisse mit Sand zum Mörtel angerührt und in Messingringe von 7,2 cm lichter Weite und 2,0 cm Höhe eingeschlagen. Nach 24 Stunden werden die Probekörper unter Wasser gelegt.

Zur Prüfung auf Durchlässigkeit werden die Probekörper unter einer Luftpumpe vorsichtig mit Wasser gesättigt und hierauf sammt deren Umfassungsringen zwischen die erwähnten Gummischeiben, bei mit Wasser vollständig gefülltem Bodenstücke in den Apparat gespannt. Mittels Pipette oder Kautschukschlauches wird die Haube des Apparates mit Wasser bis auf eine beliebige Marke des Messrohres gefüllt, abgelesen und der Probekörper durch Oeffnen des Absperrventils der Wasserleitung unter Druck gesetzt. Nach Verlauf von 1, 2, 4, 8, 24 und mehr Stunden wird wiederum abgelesen und das Ergebniss der Messung auf die Einheit der Zeit und der dem Drucke ausgesetzten Fläche des Probekörpers bezogen.

Hat man keine Wasserleitung mit genügendem Ueberdruck zur Verfügung, so kann man sich auch eines kleinen Apparates von Michaëlis[1]) bedienen, welcher mit einem durch Quecksilber oder eine Luftpumpe erzeugten Vakuum arbeitet und hinreichend befriedigende Resultate ergiebt.

c) Frostbeständigkeit. Zur Ausführung von Frostbeständigkeitsversuchen bedient man sich eines Gefrierschrankes nach Linde'schem System, in welchem Temperaturen bis —30° C. erzeugt werden können.

Die Probekörper, Würfel von 7 cm Kantenlänge, werden nach vollständiger Sättigung mit Wasser (unter einer Luftpumpe) und nach 12 stündigem Lagern unter Wasser während 4 Stunden in den Kühlschrank gebracht, und zwar am besten nicht frei, sondern in enganschliessende Zinkkästchen eingekapselt. Hierauf werden sie noch einmal in Wasser getaucht, um das oberflächlich verdunstete Wasser wieder zu ersetzen und nun zum zweiten Mal 4 Stunden lang bis auf ca. —20° C. abgekühlt. Darnach wird der Probekörper in Wasser von Zimmertemperatur über Nacht aufgethaut und am nächsten Tage wiederum je 2 Mal 4 Stunden lang in den Gefrierschrank gebracht. — Dieses abwechselnde Gefrieren und Wiederaufthauen erfolgt 20 Mal. Dann wird schliesslich an den so behandelten Probekörpern die Normaldruckprobe vorgenommen

[1]) Dingler's pol. Journ. **283**, 318.

und deren Resultat mit demjenigen von nicht gefroren gewesenen Probekörpern desselben Materials verglichen.

d) Abnutzbarkeit. Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit hat Prof. Bauschinger die bekannte rotirende Schleifscheibe konstruirt von ca. 3 cm Dicke und 122 cm Durchmesser, welche genau eben abgerichtet ist und unwandelbar auf einer vertikalen Welle aufsitzt. Die obere Führung dieser Welle trägt zwei Arme, etwa 3 mm über der Scheibe, welche radial verschiebbar sind und zur Aufnahme der Probekörper dienen. Auf letztere kann man mittels zweier Hebelvorrichtungen einen Druck bis zu 30 kg ausüben, während die Körper bei konstantem Schleifbahnradius von 50 cm mittels Naxosschmirgel abgeschliffen werden. Die Tourenzahl (200) wird automatisch kontrolirt. Vor und nach dem Versuch wird das Gewicht der Versuchskörper bis auf 0,1 g genau ermittelt: die Differenz ergiebt den Grad der Abnutzung. Dieselbe ist Anfangs ziemlich erheblich, geht aber im Laufe der Zeit beträchtlich zurück. —

Bei der Wichtigkeit des Portlandcementes als Mörtelmaterial lag es nahe, etwaige Verfälschungen desselben mit Sicherheit herausfinden zu können. Es haben deshalb R. und W. Fresenius im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandcementfabrikanten nach den entsprechenden Grenzwerthen gesucht, zwischen welchen sich ein normaler Portlandcement bei verschiedenen Prüfungen bewegen soll. Sie sind dabei zur Aufstellung der folgenden Thesen gelangt[1]): Normaler Portlandcement soll haben.

a) ein spec. Gewicht von mindestens 3,125, jedenfalls nicht unter 3,1;

b) einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 %, jedenfalls nicht erheblich höher;

c) eine Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 g Cement entsprechend 4—6,25 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure;

d) einen Verbrauch von Normalsäure bei der direkten Behandlung von 1 g Cementpulver zwischen 18,80—21,67 ccm, jedenfalls nicht wesentlich weniger;

e) eine Reduktionswirkung gegen Chamäleonlösung, so dass 1 g Cement 0,79—2,80 mg übermangansaurem Kali entspricht, jedenfalls nicht erheblich mehr;

f) eine Kohlensäureaufnahme durch 3 g Cement bis zu 1,8 mg.

Im Wesentlichen wurde der Zusatz von granulirter Hochofenschlacke angegriffen, durch welche Portlandcement in der That unter gewissen Umständen verbessert werden kann, sofern man ihn von vornherein auf einen solchen Zusatz von Schlacke aufbereitet. Andernfalls ist überhaupt ein Schlackenzusatz oftmals sehr fraglich!

---

[1]) Diese Thesen sind indessen vom genannten Verein selbst nicht acceptirt worden. Auch Verf. konnte mehrfach ihre Unzutreffenheit konstatiren.

IV. Gyps.

Der Gyps ist neben dem Luftkalk das älteste Mörtelmaterial, welches wir kennen. Wie Mörtelproben aus der Cheopspyramide[1]) beweisen, haben bereits die alten Egypter den Gyps zu benutzen verstanden, wozu wohl dessen leichte Herstellung durch Brennen bei 90 bis 160° C. Veranlassung gab. Der Gyps ist hier als Schlussglied der Kette von Mörtelsubstanzen verzeichnet, weil er bei aller Aehnlichkeit mit dem Anfangsgliede, dem Luftkalk, daneben gerade die grössten Gegensätze zu diesem aufweist.

Luftkalk und Gyps sind ausgesprochene Luftmörtel und ihre Erhärtung besteht in einer Regeneration nach dem Brennen unter Zusatz von Wasser. Während aber der Luftkalk der unselbständigste aller Mörtelstoffe ist, hat man den Gyps als das selbständigste Mörtelmaterial zu bezeichnen. Je reiner der Gyps, desto besser ist er; jeder Theil Thonsubstanz in ihm verringert sofort unverhältnissmässig seine Qualität. Und ein Zusatz von Sand soll überhaupt vermieden werden.

Die analytische Prüfung des Rohmaterials hat also wesentlich die Reinheit des Gypses festzustellen. Sie ergiebt sich leicht aus den genaueren Ausführungen bei den Analysen der vorstehenden Mörtelmaterialien.

Gyps ist schwefelsaurer Kalk mit 2 Molekülen Konstitutionswasser, $CaSO_4 . 2H_2O$, und hat als solcher die folgende chemische Zusammensetzung

CaO	32·56%
SO_3	46·51
H_2O	20·93

Gyps ist ferner im Gegensatz zum Luftkalk der ausgesprochene Rapidbinder und findet deshalb überall da Anwendung, wo sehr schnelles Abbinden resp. Erhärten des Mörtels verlangt wird. Richtig gebrannter Gyps soll in 3—4 Minuten abgebunden sein. Da nun die letzten Spuren Wasser erst bei 270—300° C. ausgetrieben werden, so soll ein richtig gebrannter Gyps immer noch einen Wassergehalt von ca. 3% besitzen; sein spec. Gewicht ist alsdann 2,889, während völlig wasserfreier Gyps resp. die wasserfreie Modifikation desselben, der Anhydrit, ein spec. Gewicht von 2,926 aufweist.

Auf diese beiden Merkmale, Wassergehalt und specif. Gewicht, ist also in erster Linie beim gebrannten Gyps zu prüfen. Specielle Prüfungsmethoden sind im Uebrigen für Gyps noch nicht aufgestellt.

[1]) Wallace in Dingler's Pol. Journ. **177**, 372.

Die Temperaturerhöhung beim Abbinden ist nur eine mässige; die Menge des Anmachewassers wird durchschnittlich zu dem 2—3 fachen Gewichte des angewandten Gypses bemessen.

Sehr reiner Gyps zeigt übrigens neben der ersten Erhärtung noch eine zweite, ja dritte Erhärtung auf, sobald man ihn wieder fein zerrieben hat und dann nochmals mit Wasser anmacht.

Erfolgt das Abbinden des Gypses sehr langsam, so ist die Temperatur beim Brennen zu hoch gesteigert gewesen. Dagegen zeigt Gyps, welcher bei 270—300° C. gebrannt wurde, einen ganz auffallenden Gegensatz zum gewöhnlichen Gyps: er ist hydraulisch geworden.

Künstlich kann man das Abbinden des Gypses durch einen Zusatz von Alkohol (10—20%) zum Anmachewasser verlangsamen. Das Abbinden erfolgt dann erst nach Stunden und ergiebt zugleich einen dichteren Mörtel. Auch Boraxlösung oder Leimwasser vermögen je nach der Höhe des Zusatzes den Gyps mehr oder weniger langsambindend zu machen.

Litteratur der „Verschiedenen Mörtelarten und ihrer Grundstoffe".

Baumaterialienkunde, Stuttgart.
Stein und Mörtel, Berlin.
Thonindustrie-Zeitung, Berlin.
Mittheilungen der Kgl. Techn. Versuchsanstalt Berlin.
Verein Deutscher Portlandcement-Fabrikanten, Der Portlandcement und seine Anwendung im Bauwesen.
Verein Deutscher Portlandcement-Fabrikanten, Das kleine Cementbuch.
Michaëlis, Die hydraulischen Mörtel.
Hauenschild, Katechismus der Mörtelmaterialien, II. Theil, Die Mörtelsubstanzen.
Heusinger und Waldegg, Die Kalk- und Cementfabrikation.
Tormin, Cement und Kalk.
Tarnawski, Kalk, Gyps und Portlandcement.
Zwick, Hydraulischer Kalk und Portlandcement.
Stegmann, Kalk, Gyps und Cement.
Klose, Der Portlandcement und seine Fabrikation.
Strott, Gyps und Kalkstein.
Wolff, Mörtelmischungen und Mörtelproben.
Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien.
Handbuch der Architektur, I. Theil, 1 Band, erste Hälfte, Die Technik der wichtigeren Baustoffe.
Dr. Carl Schoch, Die moderne Aufbereitung und Werthung der Mörtelmaterialien.
Tetmajer, Hydraulische Bindemittel, Heft 6 und 7, 1893/4.
Fremy-Duquesnay, Mortiers et Ciments.
Candlot, Ciments et chaux hydrauliques.
Maclay, Der Portlandcement.

Die Luft.

Von

Dr. **F. Erismann** in Zürich,

ehem. Professor der Hygiene und Direktor des hygienischen Institutes an der Universität in Moskau.

Die chemische Beschaffenheit der freien Atmosphäre giebt dem Hygieniker selten Veranlassung, Luftanalysen vorzunehmen. Mehr oder weniger bedeutende Abweichungen von der Norm finden sich nur in grossen industriellen Centren, wo ungeheure Mengen von Kohlen verbraucht werden; aber auch hier sind es mehr mechanische (feinste Kohlenpartikelchen) als chemische Beimischungen zur Luft, welche belästigend wirken. Emanationen schädlicher Gase und Dämpfe kommen allerdings bei chemischen Gewerbebetrieben vor, aber ihre Wirkung beschränkt sich, wegen der sofort eintretenden grossen Verdünnung durch die Luft, nur auf die unmittelbare Umgebung der Fabriken. Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre erleiden keinerlei Schwankungen, welche für den Hygieniker von Interesse sein könnten; und von den normalen Bestandtheilen der Atmosphäre kann (mit Ausnahme des Wasserdampfes) nur etwa das Ozon (event. Wasserstoffsuperoxyd) eine gewisse Aufmerksamkeit hygienischerseits beanspruchen.

Anders verhält es sich mit der Luft in geschlossenen Räumen, wo in Folge des Lebensprocesses der Menschen und etwaiger Hausthiere, sowie in Folge häuslicher oder gewerblicher Verrichtungen vielfach Gelegenheit zu einer chemischen Verunreinigung der Luft gegeben ist. Zwar weicht auch hier, und zwar sogar unter den ungünstigsten Bedingungen, der Sauerstoffgehalt der Luft äusserst wenig von der Norm ab, und der Hygieniker kommt deshalb eigentlich niemals in die Lage, Sauerstoffbestimmungen in der Luft vorzunehmen; aber immerhin unterliegt die Wohnungsluft bedeutenden Veränderungen ihres chemischen Bestandes (Zunahme der Kohlensäure, des Wasserdampfes, der organischen Substanzen, Abwesenheit des Ozons, Auftreten von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd); und noch grösseren Verunreinigungen,

deren Charakter und Intensität von der Art der zu verarbeitenden Stoffe und der Arbeitswerkzeuge, sowie von der Produktionsweise abhängen, ist die Luft in zahlreichen Gewerbebetrieben ausgesetzt. An dieser Stelle werden wir es wesentlich nur mit der chemischen Untersuchung der Wohnungsluft zu thun haben; doch werden auch die häufigsten durch Gewerbebetriebe verursachten Luftverunreinigungen nicht ganz unberücksichtigt bleiben.

1. Kohlensäure.

Die Gegenwart von Kohlensäure in der Luft bietet für den Hygieniker an und für sich wenig Interesse, da nur ausnahmsweise (Grotten mit bedeutender Kohlensäureausströmung aus der Erde, Gährkeller, verschlossene Brunnen und Abortgruben) der Kohlensäuregehalt der Luft ein so bedeutender ist, dass die letztere hierdurch für den Menschen irrespirabel wird. Wenn trotzdem gerade hygienischerseits ungemein häufig Kohlensäurebestimmungen vorgenommen werden, so ist dies dem Umstande zu verdanken, dass überall, wo die Luftverunreinigung hauptsächlich durch den Aufenthalt von Menschen oder durch Verbrennen von Beleuchtungsstoffen erzeugt wird, der Kohlensäuregehalt einen wichtigen Maassstab zur Beurtheilung der Reinheit der Zimmerluft bietet.

Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in der Luft kann auf gewichts- oder maassanalytischem Wege geschehen. Im ersteren Falle saugt man mittels eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft langsam durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt sind, die die Kohlensäure (und den Wasserdampf) zurückhalten, und bestimmt die Menge der letzteren aus der Gewichtszunahme der Apparate. Zur Absorption der Kohlensäure wird am besten feinkörniger, trockener Natronkalk verwendet. Für hygienische Zwecke wird von dieser Methode kein Gebrauch gemacht, da das beinahe ebenso genaue maassanalytische Verfahren denjenigen Verhältnissen, unter welchen die Bestimmungen vorgenommen werden müssen, viel leichter angepasst werden kann.

Maassanalytisch wird die Luftkohlensäure am besten nach dem ursprünglichen Pettenkofer'schen oder nach einem etwas modificirten Pettenkofer'schen Verfahren bestimmt. Dasselbe besteht darin, dass man auf eine bestimmte Menge Barytwasser, das auf eine Oxalsäure- (oder Schwefelsäure-) lösung von bekanntem Gehalte eingestellt ist, ein bestimmtes Volumen Luft in der Weise wirken lässt, dass deren Kohlensäure vollständig vom Baryt gebunden wird. Man giesst alsdann das Barytwasser in ein Cylinderglas über, lässt den kohlensauren Baryt bei Luftabschluss absitzen, nimmt dann einen aliquoten Theil der klaren

Flüssigkeit heraus und titrirt wiederum mit derselben Oxalsäurelösung. Die Differenz der letzteren, welche sich bei der Titrirung gleicher Mengen Barytwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure ergiebt, ist dann der Ausdruck für die an den Baryt getretene, also in dem untersuchten Luftvolumen vorhanden gewesene Menge der Kohlensäure.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man folgender Lösungen: 1. Barytwasser; 2. Oxalsäurelösung; 3. einer Lösung von Rosolsäure, Phenolphtaleïn oder eines anderen passenden Indikators.

1. Zur Darstellung des Barytwassers bereitet man zuerst eine heissgesättigte Lösung von reinem krystallinischem Baryumhydroxyd [$Ba(OH)_2 + 8 H_2O$] vor, aus der sich beim Erkalten zahlreiche Krystalle von Baryumhydroxyd ausscheiden. Von der über denselben stehenden klaren Lösung hebt man eine gewisse Menge ab und verdünnt sie mit destillirtem Wasser so weit, dass etwa 25 ccm derselben durch 20—25 ccm Oxalsäurelösung (s. unten) neutralisirt werden. Hierbei muss man berücksichtigen, dass Baryumhydroxyd meistens kleine Mengen von Aetzkali oder Aetznatron enthält, welche, wenn zugleich kohlensaurer Baryt vorhanden ist, bei der Titrirung störend einwirken. Es setzen sich nämlich die neutralen, oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden um ($K_2 C_2 O_4 + Ba CO_3 = Ba C_2 O_4 + K_2 CO_3$), und diese Umsetzung wird bei weiterem Zusatz von Oxalsäure, welche das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures verwandelt, so lange fortdauern als noch kohlensaurer Baryt vorhanden ist. In Folge dessen werden grössere Mengen von Oxalsäurelösung gebraucht als zur Neutralisation des Baryumhydroxyds nöthig wären, und man erhält ein unrichtiges Resultat. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, setzt man dem Barytwasser eine geringe Menge von Chlorbaryum (0,2 g auf 1 Liter) zu, welches völlig neutral reagirt, die übrigen Reaktionen also nicht im mindesten beeinflusst, aber vorhandenes Alkali entfernt, indem sich Chlorkalium oder Chlornatrium bilden, welche durch einen Zusatz von Oxalsäure in keiner Weise verändert werden. Die so erhaltene Flüssigkeit, welche, auch wenn sie unter gewissen Kautelen filtrirt wird, immer durch Baryumkarbonat getrübt ist, das sich dann aber vollständig zu Boden setzt, bewahrt man in einer Flasche auf, welche mit derartigen Vorkehrungen versehen ist, dass das Entnehmen der zu den Analysen benöthigten Mengen von Barytwasser, vermittels einer Pipette, ohne Zutritt von Luftkohlensäure stattfinden kann (Fig. 140). Es wird nämlich der Stöpsel der Flasche mit einer doppelten Durchbohrung versehen; in der einen Bohrung steckt eine kurze, direkt unter dem Stöpsel endigende Röhre, die in eine Kalibimstein- oder Natronkalkvorlage übergeht, während in der anderen Bohrung sich eine bis fast auf den Boden der Flasche reichende lange Glasröhre befindet, welche ausserhalb der

Flasche syphonartig umgebogen ist und an ihrem äusseren Ende einen kurzen Kautschukschlauch mit Quetschhahn trägt. Liegt das Ende dieses Schlauches tief genug unter dem Niveau des Barytwassers in der Flasche, so füllt sich die in den Kautschukschlauch eingesetzte Pipette beim Oeffnen des Quetschhahnes von selbst; im gegentheiligen Falle muss das Barytwasser angesaugt werden; die in die Flasche nachströmende Luft ist genöthigt, durch die Vorlage zu streichen, wo sie ihrer Kohlensäure beraubt wird.

Fig. 140.

2. Zur Herstellung der Oxalsäurelösung nimmt man reine, durchsichtige, nicht verwitterte Krystalle, denen man etwa vorhandene Feuchtigkeit durch Pressen mit Filtrirpapier entzieht. Lassen die Krystalle beim Erwärmen auf Platinblech etwas zurück (kohlensaurer Kalk oder Kalikarbonat), so werden sie aus heissem Wasser oder aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt[1]). Die Koncentration der Oxalsäurelösung wird am besten so gewählt, dass 1 ccm derselben 1 mg Kohlensäure entspricht. Die Berechnung geschieht nach dem Molekulargewicht:

44 Gewichtstheile Kohlensäureanhydrid sind chemisch gleichwerthig mit 126 Gewichtstheilen krystallisirter Oxalsäure, und 1 Theil Kohlensäure entspricht somit $\frac{126}{44} = 2{,}8636$ Gewichtstheilen Oxalsäure. Wenn wir also 2,8636 g reiner Oxalsäure in 1 Liter destillirtem Wasser lösen, so dass jeder ccm der Lösung 2,8636 mg Oxalsäure enthält, so wird 1 ccm derselben die gleiche Menge Alkali binden, wie 1 mg Kohlensäure. — Zur Bestimmung der Kohlensäure in der freien Atmosphäre oder überhaupt da, wo dieses Gas nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wird man gut thun, die Koncentration der Oxalsäurelösung so zu wählen, dass 1 ccm derselben nur 0,5 mg Kohlensäure entspricht, und den Titer des Barytwassers so einzustellen, dass 25 ccm desselben durch etwa 40 ccm Oxalsäure neutralisirt werden. — Die Oxalsäurelösung muss an einem dunkeln Orte aufbewahrt und von Zeit zu Zeit nachgeprüft bezw. erneuert werden.

[1]) Vgl. über Darstellung von ganz reiner Oxalsäure diesen Band S. 88. G. L.

Statt der Oxalsäurelösung kann man auch eine verdünnte Schwefelsäure benutzen, deren Titer durch Vergleich mit der Oxalsäurelösung unter Zuhilfenahme von frisch titrirtem Barytwasser festgestellt wird.

3. Als Indikator benutzt man gewöhnlich eine etwa halbprocentige, durch ein Alkali neutralisirte alkoholische Rosolsäurelösung, welche eine alkalische Flüssigkeit schön rosaroth färbt, während beim geringsten Säureüberschuss eine vollständige Entfärbung eintritt. Als Ende der Reaktion muss hierbei die erste durchgehende Entfärbung betrachtet werden, weil nach einiger Zeit in der Flüssigkeit wiederum eine Rothfärbung eintreten kann wegen Umwandlung kleiner Mengen von Baryumkarbonat in alkalisch reagirendes, in Wasser lösliches Baryumbikarbonat: es wirkt nämlich der bei der Endreaktion vorhandene kleine Oxalsäureüberschuss zersetzend auf Baryumkarbonat, wobei BaC_2O_4, ein neutrales Salz, und freie Kohlensäure entsteht; diese letztere aber löst nun weitere Theilchen von Baryumkarbonat unter Bildung von alkalisch reagirendem Bikarbonat auf, wodurch die Röthung der Flüssigkeit verursacht wird.

Statt der Rosolsäure kann man auch Phenolphtaleïn in einer Lösung von 1 Theil auf 30 Theile Alkohol anwenden, das der Reaktion grosse Empfindlichkeit verleiht.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird nun folgendermaassen ausgeführt:

Eine 4 — 6 Liter haltende, genau geaichte, reine und trockene Flasche wird mit Hülfe eines Blasebalges durch eine entsprechende Anzahl von Stössen (80—100) mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Um vollständig sicher zu sein, dass alle früher in der Flasche vorhandene Luft wirklich ausgetrieben ist, muss man in die Flasche ein Luftvolumen einblasen, welches den Inhalt derselben um das Fünffache übertrifft. Damit sich die vom Experimentator ausgeathmete Kohlensäure nicht mit der einzupumpenden Luft mische, muss der Blasebalg mit einem längeren Schlauche versehen sein und soll der den Blasebalg in Bewegung Setzende sein Gesicht von den Eintrittsöffnungen der Luft in den Blasebalg möglichst fernhalten. Nach Füllen der Flasche überzieht man die Mündung derselben mit einer gutschliessenden Kautschukkappe, füllt eine Pipette von 100 ccm Inhalt mit Barytwasser, steckt dieselbe unter theilweisem Lüften der Kautschukkappe möglichst tief in die Flasche hinein und lässt das Barytwasser ausfliessen. Nachdem man dann die Pipette oben mit dem Finger verschlossen, den Körper derselben durch Umfassen mit der Hand erwärmt und so die letzten Tropfen Barytwasser ausgetrieben hat, zieht man die Pipette zurück und schliesst die Kappe. Zu gleicher Zeit wird auch die Lufttemperatur des Raumes und der Barometerstand (unter Berücksichtigung der Temperatur des Barometers) abgelesen.

Um die Absorption der Kohlensäure zu begünstigen, schüttelt man vorsichtig von Zeit zu Zeit die beinahe horizontal (immerhin etwas mit der Mündung nach oben) gehaltene Flasche, wobei man es vermeidet, die Kautschukkappe mit dem Barytwasser zu benetzen. Nach etwa 2 Stunden ist die Absorption vollendet, und nun giesst man rasch, am offenen Fenster, oder noch besser im Freien, die jetzt durch Baryumkarbonat getrübte Flüssigkeit in ein ca. 100 ccm fassendes Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, das man dann ruhig einige Stunden (am besten über Nacht) stehen lässt, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt und krystallinische Form angenommen hat. Von der klaren Flüssigkeit werden sodann 25 ccm mittels einer hinreichend tief eingeführten Pipette, deren Spitze jedoch den Bodensatz nicht berühren darf, durch langsames, ruhiges Saugen abgehoben; hierbei ist es sorgfältig zu vermeiden, dass beim Unterbrechen des Saugens durch rückströmende Flüssigkeit der Niederschlag aufgewirbelt und das zu titrirende Barytwasser getrübt werde; es gelingt dies vorzüglich durch vorübergehendes Verschliessen der Pipette mit der Zungenspitze. Das abgehobene Barytwasser wird dann titrirt, und zwar titrirt man wenigstens 2, bei nicht vollständiger Uebereinstimmung der Resultate aber 3 Portionen. Die Differenz gegenüber dem ursprünglichen Titer des Barytwassers, mit 4 multiplicirt, bezeichnet in Milligrammen die absolute Menge der Kohlensäure, welche in dem untersuchten Luftvolumen vorhanden war; und da 1 mg CO_2 bei 0° C. und 760 mm Druck ein Volumen von 0,508 ccm einnimmt, so haben wir das Gewicht der Kohlensäure mit dieser letzteren Zahl zu multipliciren, um das Volumen des Gases zu erhalten.

Es bleibt nur noch übrig, das untersuchte Luftvolumen (V_1), das wir bei der zur Zeit der Probeentnahme herrschenden Temperatur und Barometerstand bestimmten, auf 0° C. und 760 mm zu reduciren, was nach der bekannten Formel oder nach den Tabellen No. VI und VII geschieht. Nur muss man berücksichtigen, dass durch das Eingiessen von 100 ccm Barytwasser in die Flasche das Volumen der zu untersuchenden Luft um diese Grösse kleiner geworden ist.

Schliesslich handelt es sich dann nur noch darum, den pro mille-Gehalt der Kohlensäure in der untersuchten Luft aus den absoluten Zahlen für Kohlensäure (C) und reducirtem Luftvolumen (V) zu berechnen:[1])

$$\left(x = \frac{1000 \cdot C}{V}\right).$$

Beispiel: Flaschenvolumen (V_1) = 6120 ccm; Lufttemperatur im Moment der Probeentnahme (t) = 13° C.; Barometerstand (B) = 741 mm; reducirtes Luftvolumen (V) $= \frac{6020 \cdot 741}{(1 + 0{,}003667 \cdot 13)\ 760} = 5600.$

[1]) Zur Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand wird man sich am besten der diesem Bande beigelegten Tabellen No. VI bis VIII bedienen. G. L.

Anfänglicher Titer des Barytwassers = 25,60; Titer desselben nach Absorption der Kohlensäure = 20,49; Titerdifferenz auf 25 ccm Barytwasser = 5,11 ccm und auf 100 ccm Barytlösung = 4 · 5,11 = 20,44 ccm; in der untersuchten Luft sind folglich 20,44 mg oder 20,44 · 0,508 = 10,4 ccm Kohlensäure enthalten, also pro mille = $\frac{1000 \cdot 10{,}4}{5600} = 1{,}85$.

Um die Ausrechnung noch einfacher zu machen, sind vielfach specielle Tabellen konstruirt worden (Hesse, Baumann u.s.w.).

Hesse[1]) geht von der Betrachtung aus, dass die Reduktion des Luftvolumens auf 0° C. und 760 mm Barometerstand unnöthig werde, wenn man über eine Zahl (m) verfüge, mit welcher die in dem untersuchten und nicht reducirten Luftvolumen gefundene Menge von Kohlensäure zu multipliciren wäre, um den Kohlensäuregehalt im reducirten Luftvolumen zu erhalten. Diese Zahl bekommt man dadurch, dass man mit dem reducirten Volumen in das nichtreducirte dividirt; sie ist also $= \frac{V_1}{V}$; da nun $V = \frac{V_1 \cdot B}{(1 + 0{,}003667 \cdot t)\ 760}$, so erhalten wir

$$\frac{V_1}{V} = m = \frac{V_1\ (1 + 0{,}003667 \cdot t)\ 760}{V_1 \cdot B} \quad \text{und} \quad m = \frac{760\ (1 + 0{,}003667 \cdot t).}{B}$$

In den Tabellen Hesse's ist diese Zahl m für alle Barometerstände von 680—770 mm und für alle Temperaturen von — 2° bis + 30° C. ausgerechnet.

Die Resultate dieser maassanalytischen Methode Pettenkofer's wurden mehrfach (Sinin und Chodneff) mit denjenigen verglichen, welche das gewichtsanalytische Verfahren liefert, wobei sich ergab, dass die Uebereinstimmung eine sehr grosse ist. Andererseits haben zahlreiche Autoren darauf aufmerksam gemacht, dass die Methode Pettenkofer's mehrere Fehlerquellen enthalte, welche alle auf der Möglichkeit unberufener Absorption von Kohlensäure durch das Barytwasser aus der umgebenden Luft beruhen, und zwar beim Uebergiessen des Barytwassers aus der grossen Flasche in die kleine, bei der Feststellung des Titers und beim Titriren nach Absorption der Kohlensäure [Schultze[2]), Blochmann[3]), Uffelmann[4]), Fossek[5]), Bitter[6]) u. A.]. Es wurden deshalb verschiedene Modifikationen vorgeschlagen, welche wesentlich darauf hinausliefen, das Uebergiessen des Barytwassers und die Berührung des letzteren mit der Luft während

[1]) Hesse, Tabellen für Reduktion eines Gasvolumens auf 0° Temperatur und 760 mm Luftdruck. 1879.

[2]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen, IX, S. 217 und XIV, S. 366.

[3]) Annalen der Chemie, 237, S. 39 und ff.

[4]) Archiv für Hygiene. VIII, S. 263 und ff.

[5]) Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissensch. Abth. II, Mai 1887.

[6]) Zeitschrift für Hygiene, IX, S. 1—40.

des Titrirens zu beseitigen, d. h. das Titriren in der Absorptionsflasche selbst vorzunehmen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass man bei diesem modificirten Verfahren gute Resultate erhalten kann, dass dies aber nur der Fall ist, wenn man die Absorptionsflasche mit dem kohlensauren Baryt sehr lange (24 Stunden) stehen lässt, weil die Zersetzbarkeit des Baryumkarbonates durch Oxalsäure, die sofort nach der Ausfällung desselben relativ bedeutend ist, mit der Zeit abnimmt und hierdurch der sonst entstehende Fehler (siehe oben) wesentlich vermindert wird. Eventuell kann man auch nach dem Vorschlage Bitter's das Barytwasser durch eine entsprechende Lösung von Strontiumoxydhydrat und die Oxalsäure durch Schwefelsäure ersetzen, wobei man eine prompte Endreaktion erhält, weil in Gegenwart von Strontiumsulfat die Löslichkeit des Strontiumkarbonates auf ein Minimum reducirt wird.

Eine Zukunft scheint uns, ihrer Genauigkeit und Anpassungsfähigkeit an äussere Umstände halber, diejenige Modifikation des ursprünglichen Pettenkofer'schen Verfahrens zu haben, welche, ursprünglich von Nagorsky und Ssubbotin in russischen hygienischen Laboratorien ausgearbeitet, in neuester Zeit von Lewaschew[1]) beschrieben und empfohlen worden ist. Hierbei sind folgende Vorbereitungen zu treffen:

Eine Flasche *A*, von etwa 6000 ccm Inhalt, wird mit einem Gummistopfen *B*, welcher so durchbohrt ist, dass der Hals des Fläschchens *C*, von etwa 100 ccm Inhalt, mit etwas Mühe hineingezwängt werden kann, versehen (Fig. 141); der Rand *a* des Fläschchens *C* darf keine Verdickung haben und muss glatt abgeschliffen sein. Das Fläschchen *C* wird mit einem Gummistopfen *D*, durch dessen Bohrung ein Glasstäbchen *b* hindurchgeht, verschlossen. Die Stopfen *B* und *D* setzt man in die entsprechenden Flaschen ein und bezeichnet die untere Grenze, bis zu welcher die Stopfen eindringen, durch eingeritzte Striche *c* und *d*. Bis zu diesen Strichen sind die Stopfen jedesmal bei den Bestimmungen einzusetzen. Der Inhalt der Flaschen wird demgemäss nur bis zu den Strichen gemessen. Ferner bestimmt man den Inhalt desjenigen Theiles des Flaschenhalses in *C*, welcher über dem Striche *d* liegt (beträgt etwa 1,5—2 ccm); dieser Raum wird bei den Berechnungen zum Volumen der grossen Flasche *A* hinzuaddirt.

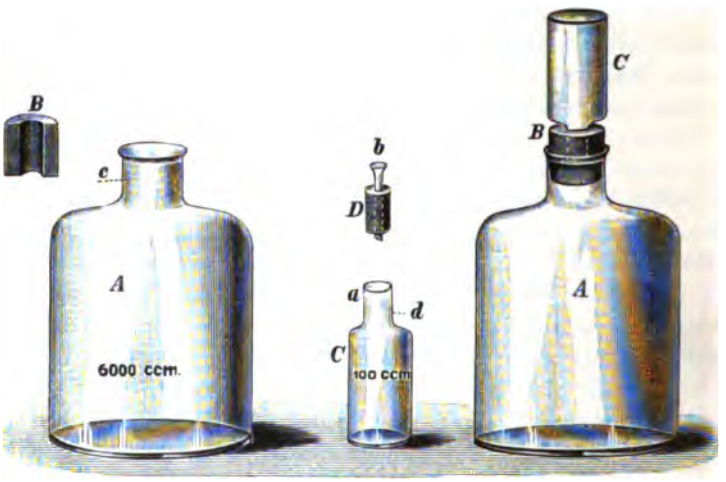
Für die Untersuchungen der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt hält man einen Vorrath der soeben beschriebenen Flaschen bereit. Die kleinen Fläschchen *C* werden gut getrocknet, mit kohlensäurefreier Luft durchblasen und dann fast bis zu den Rändern mit Barytwasser gefüllt. Nun schliesst man den Hals des Fläschchens *C* mit dem Stopfen *D*, aus welchem man vorher den Glasstab *b* entfernt hat; man setzt den Stopfen bis zum

[1]) Hygienische Rundschau No. 9, 1897.

Strich *d* ein, wobei das überflüssige Barytwasser durch die Bohrung des Stopfens hinausgedrängt wird, und schliesst nun die Oeffnung des letzteren mit dem Glasstabe *b*, der gerade bis an die untere Fläche des Stopfens herabreichen soll. Während dieser Manipulation ist besonders darauf zu merken, dass kein Luftbläschen unter dem Stopfen *D* bleibe.

Vor dem Anfüllen der Flasche *A* mit der zu untersuchenden Luft setzt man den Stopfen *B* bis zur Marke *c* ein, führt dann das freie Ende eines an einem Blasebalg befestigten Kautschukschlauches durch die Bohrung des Stopfens *B* bis auf den Boden der Flasche ein, und

Fig. 141.



nun wird die letztere mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Jetzt nimmt man das mit Barytwasser beschickte Fläschchen *C*, entfernt den Stopfen *D* und steckt, bei horizontaler Lage der Flasche *A*, den Hals des Fläschchens in die Bohrung des Stopfens *B* hinein, wie es Fig. 141 darstellt. Das Barytwasser ergiesst sich nun in die Flasche *A*, welche dann in ihrer Vereinigung mit Fläschchen *C* während einiger Zeit geschüttelt und nachher auf wenigstens 12 Stunden bei Seite gestellt wird.

Gleichzeitig mit dem Umfüllen des Barytwassers in die Flasche *A* notirt man die Temperatur der Luft und den Barometerstand. Nach 12 (oder 24) Stunden werden die vereinigten Flaschen in dem Sinne umgekehrt, dass sich das Fläschchen *C* nunmehr unten befindet und das Barytwasser sich in dasselbe zurück ergiesst. Darauf trennt man beide Flaschen, schliesst sogleich das Fläschchen *C* mit dem Stopfen *D* ab und lässt das Baryumkarbonat sich absetzen.

Die Titrirung geschieht nun folgendermaassen: die Bürette *E* (Fig. 142) wird (mittels Gummiballon *F*, Schlauch *L* und Natronkalk enthaltender Vorlage *M*) mit kohlensäurefreier Luft gefüllt. Nun entfernt man den Ballon *F*, taucht die Spitze der Bürette *E* in das Flächchen *C* (doch nicht ganz bis auf den Barytniederschlag) ein und lässt nun durch vorsichtiges Absaugen der Luft (mittels Gummischlauch *L*) das klare Barytwasser langsam in die Bürette aufsteigen. Aus einer anderen Bürette lässt man in ein Becherglas 25 ccm Oxalsäurelösung einlaufen, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titrirt mit dem Barytwasser. Beim Titriren

Fig. 142.

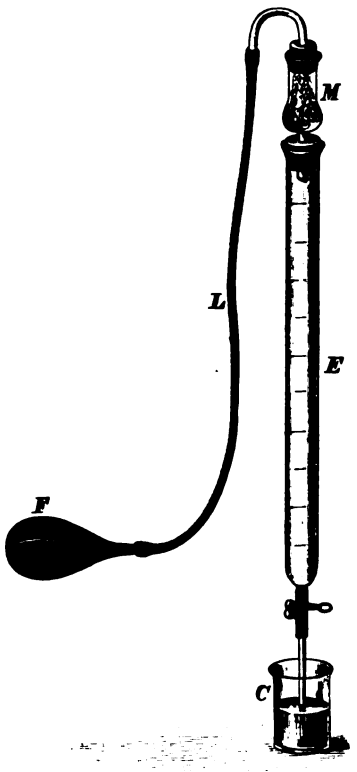


Fig. 143.

ist darauf zu achten, dass die Spitze der Bürette *E* während dieses Vorganges in die zu titrirende Lösung fortwährend eingetaucht bleibe. Das Titriren erfolgt zweimal und man wählt das Mittel aus beiden Bestimmungen. Vor der Titerbestimmung des Barytwassers eines jeden neuen Fläschhens wird die Bürette *E* mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

Zu annähernden, für die hygienische Praxis zuweilen ausreichenden Kohlensäurebestimmungen[1]) kann man sich des von Lunge

[1]) Die folgende Methode ist insbesondere für den Gebrauch auf Reisen (Visitationen etc.) bestimmt, wo man keinen grossen Apparat mit sich führen kann; ferner für Fälle, wo die Pettenkofer'sche Methode zu umständlich und langwierig sein würde. G. L.

und Zeckendorf[1]) modificirten minimetrischen Verfahrens von A. Smith bedienen. Man stellt sich eine $^1/_{10}$ Normalsodalösung her, indem man 5,3 g wasserfreie oder 14,3 g krystallisirte, 10 Mol. Krystallwasser enthaltende Soda in 1 Liter destillirten Wassers löst und der Lösung mit 0,1 g Phenolphtaleïn eine dunkel-violette Färbung ertheilt. Von dieser Flüssigkeit, die sich bei gutem Verschluss monatelang hält, setzt man 2 ccm zu 100 ccm destillirten, frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche abgekühlten Wassers. Die Bestimmung wird in dem Fläschchen *A* (Fig. 143) vorgenommen; dasselbe besitzt einen Inhalt von 110 ccm und hat einen weiten Hals, in welchem sich ein Gummistopfen mit doppelter Bohrung befindet. In der einen Bohrung steckt eine kurze, über dem Stopfen rechtwinklig abgebogene, in der andern eine längere, bis beinahe auf den Boden des Fläschchens reichende Glasröhre, deren freies Ende durch einen Gummischlauch mit einem Ballon (*B*) von 70 ccm Inhalt verbunden ist, der, mit Klappen versehen, die Luft nur in einer Richtung durchlässt. Nachdem man den Apparat in leerem Zustande durch mehrfaches Zusammendrücken und Erschlaffenlassen des Gummiballons mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat, giesst man rasch 10 ccm des verdünnten Reagens in das Fläschchen hinein, presst den Inhalt des Ballons langsam durch die Flüssigkeit und schüttelt während 1 Minute. Unterdessen füllt sich der Ballon von neuem mit Luft, und es wird nun so lange durchgeblasen und jedesmal 1 Minute geschüttelt, bis die violette Farbe der Flüssigkeit einer gelblichen Platz macht. Bei grösserem Kohlensäuregehalte der zu untersuchenden Luft ist ein 2—4maliges Durchblasen schon genügend, um die Entfärbung des Reagens hervorzubringen, während bei reiner Luft 30—40 Füllungen benöthigt werden können. Lunge und Zeckendorf haben für die hier angenommene Stärke des Reagens ($^1/_{500}$ Normalsodalösung) folgende durch direkte Versuche ermittelte Verhältnisszahlen zwischen dem Kohlensäuregehalt der Luft und der Zahl der Füllungen angegeben:

Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Proc.	Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Proc.
2	0·300	15	0·074
3	0·250	16	0·071
4	0·210	17	0·069
5	0·180	18	0·066
6	0·155	19	0·064
7	0·135	20	0·062
8	0·115	22	0·058
9	0·100	24	0·054
10	0·090	26	0·051
11	0·087	28	0·049
12	0·083	30	0·048
13	0·080	35	0·042
14	0·077	40	0·038

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1888, H. 14 und 1889, H. 1.

In unreiner Luft erhält man nach den Kontroluntersuchungen von Fuchs[1]) mit der schwachen Lösung unsichere Resultate; man nimmt dann eine doppelt so starke Lösung, d. h. 4 ccm der Stammsodalösung auf 100 ccm Wasser. Immerhin ist dieses Verfahren der Kohlensäurebestimmung nur dann zulässig, wenn Fehler bis zu 10 Proc. des Resultates nicht von Belang sind.

Eine andere, von Wolpert[2]) angegebene Methode zur raschen Bestimmung der Luftkohlensäure beruht ebenfalls darauf, dass eine gegebene Menge einer mit Phenolphtaleïn gefärbten Sodalösung durch um so kleinere Luftmengen neutralisirt wird, je grösser der Kohlensäuregehalt der Luft ist. Doch scheint dieses Verfahren nach Kontrolversuchen von Bitter[3]) und von Gillert[4]) auch für annähernde Bestimmungen nicht ganz befriedigende Resultate zu geben.

Im Laufe des letzten Jahrzehnts ist viel gethan worden, um die gasvolumetrische Methode der Kohlensäurebestimmung in den Dienst der Hygiene zu stellen. Dieselbe beruht darauf, dass ein abgegrenztes Luftvolumen vor und nach Absorption der in ihm enthaltenen Kohlensäure genau gemessen wird. Der zuerst von Pettersson[5]) angegebene und hernach von Pettersson und Palmquist[6]) modificirte Apparat besteht aus 3 Haupttheilen: aus der Messpipette mit dem Skalenrohre, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem beweglichen Quecksilbergefäss verbunden ist, aus dem Orsat'schen Kalirohre zur Absorption der Kohlensäure, und aus dem Kompensationsgefässe mit Manometer, welches zur Beseitigung des Einflusses der Temperatur und der Druckunterschiede überhaupt bestimmt ist. — Die weiteren und neuesten Modifikationen dieses Apparates, wie sie von Gerda Troili-Pettersson[7]), von Teich[8]) und von Bleier[9]) beschrieben worden sind, hatten alle den Zweck, die Pettersson'sche Methode, die ungemein genaue Resultate giebt, den Bedürfnissen der hygienischen Praxis anzupassen. Möglichst vereinfacht und sehr portativ ist der in jüngster Zeit von Bleier angegebene Apparat. Immerhin ist es vor der Hand dem gasvolumetrischen Ver-

[1]) Lehmann, die Methoden der praktischen Hygiene, 1890, S. 149.

[2]) Wolpert, Wissenschaftliche Erläuterungen und theoretische Begründung einer neuen Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure. 1890. — Derselbe, Luftprüfungsmethode auf Kohlensäure. Leipzig 1892.

[3]) l. c.

[4]) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten, XXI, S. 282. 1896.

[5]) Zeitschr. f. analytische Chemie, XXV, S. 467.

[6]) Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft, XX, S. 2129.

[7]) Zeitschr. f. Hygiene etc. XXVI, S. 57. 1897.

[8]) Archiv f. Hygiene, XIX, S. 38. 1893.

[9]) Zeitschr. f. Hygiene etc. XXVII, S. 111. 1898.

fahren noch nicht gelungen, die maassanalytische Methode der Luftkohlensäurebestimmung für hygienische Zwecke zu verdrängen.

Man kommt zuweilen in den Fall, den mittleren Kohlensäuregehalt der Luft für eine längere Zeit zu bestimmen oder eine derartige Luftanalyse in Räumen vorzunehmen, die man während des Versuches aus diesen oder jenen Gründen nicht betreten kann. Hier ist es angezeigt, die zu untersuchende Luft mit Hülfe von Aspiratoren durch Röhren, welche in den betreffenden Raum hineinragen, abzusaugen und sie in gut regulirtem, langsamem Strome durch mit Baryumoxyhydrat gefüllte Absorptionsapparate hindurchzuleiten. Am besten werden hierzu die von Hilm und Hlasiwetz[1]) angegebenen (sogenannten Pettenkofer'schen) Röhren verwendet, die man je nach Bedürfniss mit 100 bis 200 ccm Barytwasser beschickt. Die Neigung der Röhren muss eine derartige sein, dass die Kugel und das zunächst gelegene Stückchen Rohr von Flüssigkeit frei bleiben. Das durchgehende Luftvolumen wird entweder durch kalibrirte Aspiratoren oder vermittels einer Gasuhr gemessen. Nach Beendigung des Versuches wird der Inhalt der Röhren durch den Schnabel in Stöpselflaschen übergegossen, in welchen man absitzen lässt, um dann in der weiter oben angegebenen Weise zu titriren.

2. Ozon.

Die zahlreichen, zum Nachweis des atmosphärischen Ozons vorgeschlagenen Verfahren beruhen alle auf der oxydirenden Kraft desselben (Ausscheiden von Jod aus Jodkalium und Blaufärbung von Stärkekleister; Umwandlung von weissem Thalliumoxydul in braunes Oxyd; Umwandlung von Manganoxydulsalzen in Mangansuperoxyd, so dass Mangansulfatpapier braun gefärbt wird u. s. w.). Leider ist aber die Mehrzahl dieser Reaktionen für Ozon nicht charakteristisch, sondern wird auch durch eine Reihe anderer Substanzen, die stark oxydirend zu wirken vermögen, hervorgebracht (Wasserstoffsuperoxyd, freie salpetrige Säure, Chlor, flüchtige organische Säuren u. dgl.). Nach den Untersuchungen von Schöne[2]) scheint die Mehrzahl der bisherigen Angaben über Ozon sich eigentlich auf Wasserstoffsuperoxyd zu beziehen und bisher mit der atmosphärischen Luft noch keine Reaktion gelungen zu sein, die nur auf Ozon bezogen werden könnte. Einige Reaktionen, welche gestatten, Wasserstoffsuperoxyd von Ozon zu unterscheiden (metallisches Silber, Manganchlorür) sind nicht sehr empfindlich und lassen deshalb bei kleinen Mengen von Ozon im Stich. In neuester Zeit haben Engler und Wild[3]) vorgeschlagen, die genannten beiden Bestandtheile der Luft

[1]) Sitzungsber. der Wiener Akademie d. Wissenschaften. Bd. 24. S. 569.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 11. 13. 17.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 29, S. 1940. 1896.

dadurch zu trennen, dass man die letztere zuerst durch fein vertheilte Chromsäure hindurchleitet, welche Wasserstoffsuperoxyd absorbirt, das Ozon aber nicht zurückhält. Um freies Chlor von Ozon zu unterscheiden, verwendet man Mangansulfatpapier, welches nur durch Ozon, nicht aber durch Chlor gebräunt wird. Zur Trennung von Ozon und salpetriger Säure benutzt man Thalliumoxydulpapier, welches bei Einwirkung von salpetriger Säure farblos bleibt, durch Ozon aber gebräunt wird.

Auch die quantitative Bestimmung des Ozons hat man früher auf die Farbenänderung gegründet, welche an mit Lösungen gewisser Metalle oder Metalloide getränkten Papierstreifen unter dem oxydirenden Einflusse dieses Luftbestandtheiles eintritt; aus der Intensität der Färbung schloss man auf die Menge des Ozons. Am häufigsten benutzt wurden die von Schönbein[1]) vorgeschlagenen Jodkaliumpapierstreifen, die man entweder in dem zu untersuchenden Raum aufhängte oder in besonders hergerichteten Röhren [Ozonoskope von Fox[2]), Wolffhügel[3]) u. A.] einer abgemessenen Menge strömender Luft aussetzte; die Bestimmung der Ozonmenge beruhte auf der Vergleichung der erfolgten Blaufärbung mit einer empirisch konstruirten Skala. Die vielen Fehlerquellen (Einwirkung anderer Luftbestandtheile auf das Jodkaliumkleisterpapier, theilweises Verflüchtigen des freigewordenen Jodes, Einfluss der Luftfeuchtigkeit u. s. w.), welche diesem und ähnlichen Verfahren anhaften, machen derartige Ozonbestimmungen sehr unzuverlässig.

Nur sehr annähernd genaue und mehr unter sich vergleichbare als absolut richtige Resultate geben, namentlich da, wo es sich um die Bestimmung sehr kleiner Ozonmengen, wie sie in der atmosphärischen Luft vorkommen, handelt, auch diejenigen Verfahren, bei denen man statt der Ozonoskope Lösungen solcher Salze oder Farbstoffe benutzt, die sich unter dem Einflusse des Ozons in bestimmter Weise verändern (Lösung von Indigo in koncentrirter Schwefelsäure, wässerige Lösung von Jodkalium, Lösung von arseniger Säure).

Am meisten wird wohl die schon von Baumert[4]) angewandte Methode benutzt, welche darauf beruht, dass das aus einer Jodkaliumlösung durch Ozon ausgeschiedene Jod vermittels Titrirens durch eine Natriumthiosulfatlösung bestimmt und hieraus die Menge des Ozons durch Rechnung ermittelt wird Das Verfahren ist folgendes: Zwei Liebig'sche Kaliapparate oder

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 89, S. 266.
[2]) Ozone and Antozone. London, 1873.
[3]) Zeitschr. für Biologie XI, S. 408.
[4]) Poggendorff's Annalen 89, S. 38.

Will-Varrentrapp'sche Kugelapparate[1]) werden mit je 25—30 ccm einer 5—7 procentigen Lösung von chemisch reinem Jodkalium beschickt, und zur Neutralisation des bei der Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon sich ausscheidenden Aetzkalis einige (4—8) Tropfen einer verdünnten (1 : 6) Schwefelsäure beigegeben. Sodann wird durch den Apparat mit Hülfe eines Aspirators in langsamem Strome die zu untersuchende Luft geleitet, deren Quantität man durch eine Gasuhr misst. Nach Durchleiten einer Luftmenge von mehreren hundert Litern wird die Jodkaliumlösung aus den Kugelapparaten unter mehrfachem Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein Becherglas umgegossen, einige ccm eines durchsichtigen, flüssigen Stärkekleisters hinzugethan und dann das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Am besten benutzt man hierzu eine $^1/_{1000}$-Normallösung, enthaltend 0,248 g Natriumthiosulfat in 1 Liter Wasser, von der 1 ccm 0,127 mg Jod entspricht.

Um hieraus die Menge des in der Jodkaliumlösung zur Wirkung gekommenen Ozons zu berechnen, hat man nachstehende Gleichung für die dort erfolgte Umsetzung zu berücksichtigen:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + 2\,J,$$

d. h. einem Molekül Ozon entsprechen 2 Moleküle Jod, oder 48 mg Ozon entsprechen 254 mg Jod; folglich sind

$$n\,.\,0{,}127\text{ mg J} = \frac{n\,.\,0{,}127\,.\,48}{254} = n\,.\,0{,}024\text{ mg } O_3\,.$$

Da der Titer der Thiosulfatlösung sich verändert, so ist es nothwendig, denselben in kurzen Zwischenräumen nachzuprüfen[2]).

In der chemischen Abtheilung des Observatoriums Montsouris in Paris wird zur quantitativen Bestimmung des atmosphärischen Ozons eine Lösung von arseniger Säure benutzt (arsenigsaurem Kali), welcher behufs Beschleunigung der Reaktion eine geringe Quantität von reinem Jodkalium beigegeben wird[3]). Durch das Ozon wird ein Theil der arsenigen Säure in Arsensäure verwandelt und sodann die restirende arsenige Säure mit einer Jodkalilösung von bestimmter Koncentration titrirt[4]).

8. Wasserstoffsuperoxyd.

Nachweis und quantitative Bestimmung dieses beständig in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gases werden im Regenwasser vorgenommen, in welchem sich das Wasserstoffsuperoxyd leicht löst. Eine schöne qualitative Reaktion ist folgende:

[1]) Oder die S. 301 gezeigte Zehnkugelröhre. G. L.

[2]) Siehe hierüber S. 110; ein Mittel, um die Thiosulfatlösung haltbarer zu machen, ist S. 113 angegeben. G. L.

[3]) Vgl. S. 113 ff.

[4]) Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1885, 1890 u. 1894.

Zu dem mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Regenwasser setzt man einen Tropfen einer 1 procentigen Lösung von chromsaurem Kali nebst etwas Aether und schüttelt um. Der Aether färbt sich hierbei prachtvoll blau durch Bildung von Ueberchromsäure, auch wenn nur geringe Meugen von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sind. Je weniger von dem letzteren da ist, desto weniger Kaliumchromat darf man anwenden.

Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds, die auf kolorimetrischem Wege geschieht, macht man sich vorerst durch Mischen von Jodkaliumstärkekleister und Wasserstoffsuperoxyd eine geeignete Farbenskala, welche z. B. einem Gehalte von 0,1—1,0 mg des Gases im Liter entspricht. Sodann nimmt man 25 ccm filtrirtes Regen- oder Schneewasser, setzt Jodkaliumstärkekleister hinzu und wartet nun 5—6 Stunden (die Zersetzung des Jodkaliums durch Wasserstoffsuperoxyd geht langsam vor sich) bis zum Auftreten der richtigen Farbenintensität, worauf man die letztere mit der empirisch konstruirten Skala vergleicht. Ehe man diese Probe ausführt, hat man sich durch andere Reaktionen von der Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im Wasser zu überzeugen.

4. Ammoniak; albuminoides Ammoniak.

Das Ammoniak, das in Spuren fast stets in der Atmosphäre gefunden wird, ist daselbst meist an Kohlensäure, häufig auch an salpetrige Säure gebunden und entstammt vorzugsweise der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

Qualitativ ist es durch seine alkalische Reaktion nachweisbar. Man klemmt ein empfindliches Lackmus- oder Kurkumapapier zwischen zwei Glasplatten oder Uhrgläsern ein, so dass nur die eine herausragende und mit NH_3-freiem destillirten Wasser zu befeuchtende Hälfte des Papiers der ammoniakhaltigen Luft ausgesetzt ist. Der eingeschlossene Theil des Papiers dient dann zur Vergleichung und bietet ein gutes Mittel, um selbst geringfügige Veränderungen der Farbe des freien Theiles zu erkennen. — Auch durch Hämatoxylinpapier gelingt der Nachweis sehr geringer Spuren von Ammoniak. Dieses Papier wird bereitet, indem man frisch zerkleinertes Blauholz mit Alkohol übergiesst und in dieser Tinktur Papierstreifen tränkt: die gelbe Farbe der letzteren geht durch Ammoniak in roth-violett bis veilchenblau über.

Behufs quantitativer Bestimmung des Ammoniaks leitet man die zu untersuchende Luft durch 20 ccm einer $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure oder Normalsalzsäure. Als Indikator benutzt man Lackmus, Rosolsäure oder Methylorange, aber nie Phenolphtaleïn[1]).

[1]) Vgl. S. 64, 67, 73.

Statt dessen kann man einfach die Luft durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser leiten (wodurch alles Ammoniak zurückgehalten wird) und dann das absorbirte Ammoniak mit Hülfe des Nessler'schen Reagens gerade so bestimmen, wie dies im Wasser geschieht (s. unten S. 722 ff.). — Im Observatorium Montsouris, wo man in neuerer Zeit dieses einfache Verfahren anwendet, wird die unter dem Einflusse des Nessler'schen Reagens in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit entstehende Gelbfärbung, ihrer Intensität nach, vermittelst des Kolorimeters von Duboscq mit einer Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalte verglichen[1]). Die Methode soll gute Resultate geben.

Unter den organischen Substanzen, welche sich in der Luft, namentlich bei Verunreinigung derselben, befinden, giebt es immer auch solche, die stickstoffhaltig sind und deren Stickstoff man in der Form von Ammoniak, als sog. albuminoides Ammoniak, bestimmen kann, weil er durch eine stark alkalische Lösung von übermangansaurem Kali in Ammoniak verwandelt wird [Wanklyn, Chapman und Smith[2])]. Dieses albuminoide Ammoniak wurde namentlich von englischen Autoren als empfehlenswerther Maassstab zur Beurtheilung der Luftverunreinigung mit organischen Substanzen bezeichnet und deshalb seiner Bestimmung auch von Seite der Hygiene einige Aufmerksamkeit geschenkt.

Zur Gewinnung der organischen Substanzen aus der Luft leitet man dieselbe in langsamem Strome durch Wasser, wobei man, um eine möglichst feine Vertheilung des Luftstromes im Wasser zu erhalten, sich entweder der von Schlösing[3]) angegebenen, mit ellipsoidalen, durchlöcherten Anschwellungen versehenen Glasröhren, oder aber des Pulverisationsapparates von Fox[4]) bedienen kann[5]). Die weitere Behandlung des die organischen Substanzen enthaltenden Wassers ist sodann dieselbe, wie sie bei der Bestimmung des albuminoiden Ammoniaks im Trinkwasser angewandt wird (s. unten S. 726 ff.).

5. Salpetrige (und Salpeter-) Säure.

Die salpetrige Säure findet sich überall und konstant in der freien Luft, aber in äusserst minimalen Quantitäten. Sie wird am besten im Regenwasser nach dem weiter unten (s. Wasseranalyse) angegebenen Verfahren bestimmt. Um sie aus der Luft zu gewinnen, kann man

[1]) Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1897, p. 505.

[2]) Journ. of the chem. Soc. (2) 5, p. 445. — Zeitschr. f. analyt. Chemie VIII, S. 486.

[3]) Comptes rendus 1875, I, p. 265.

[4]) Sanitary examinations of Water, Air and Food 1878, S. 286.

[5]) Oder des S. 301 gezeigten Zehnkugelrohres. G. L.

auch grössere Luftvolumina (100 l und mehr) durch Wasser leiten, welchem ein wenig Kalilauge hinzugefügt wurde.

6. Organische Substanz.

Die einzige Methode, welche bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln relativ brauchbare, d. h. unter sich vergleichbare Resultate liefert, beruht darauf, dass man durch eine bestimmte Menge einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung mit Hülfe eines Aspirators ein gemessenes Luftvolumen strömen lässt und dann aus der Menge des Chamäleonverbrauches auf die Quantität des zur Oxydation der in der Luft vorhandenen organischen Substanzen nothwendigen Sauerstoffes schliesst.

Da die Vollständigkeit der Oxydation der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat abhängt von der mehr oder weniger innigen Berührung der Luft mit der Lösung, von der Zeitdauer der Berührung und von der Temperatur, bei welcher die Oxydation vor sich geht, so muss dafür gesorgt werden, dass die Luft in möglichst fein vertheiltem Zustande durch die Kaliumpermanganatlösung hindurchtrete und möglichst lange mit derselben in Berührung bleibe. Dies wird ermöglicht durch die von Archarow[1]) angegebenen Eprouvetten, in denen, wenn sie mit je 10 ccm Chamäleonlösung beschickt werden, die Flüssigkeitsschicht ungefähr 13 cm hoch ist, und in welchen das untere Ende der luftzuführenden, bis fast zum Boden der Eprouvette reichenden Glasröhre derart gestaltet ist, dass die Luft in Form feinster, hanf- oder senfkorngrosser Bläschen die Kaliumpermanganatlösung passirt. Man lässt die Luft der Reihe nach durch drei solcher Eprouvetten hindurchtreten und stellt die letzteren während des Versuches in ein Wasserbad, dessen Temperatur behufs Begünstigung der Oxydation auf einer gewissen Höhe (40—45 ° C.) gehalten wird. Um den Staub der durchgeleiteten Luft zurückzuhalten, wird auf die die Luft zuführende Röhre der ersten Eprouvette eine eingeschliffene, sich allmählich erweiternde Glasröhre aufgesetzt, welche reinste, mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gekochte und mit destillirtem Wasser gewaschene Glaswolle enthält.

Die nothwendigen Lösungen sind folgende: 1. eine Oxalsäurelösung, die 0,7875 g umkrystallisirter und getrockneter Oxalsäure in 1 l Wasser enthält, so dass 10 ccm der Lösung 1 mg Sauerstoff zur Oxydation verbrauchen (s. unten, Wasseranalyse); 2. eine Lösung von Kaliumpermanganat, die 0,395 g krystallisirter Substanz in 500 ccm

[1]) Archiv f. Hygiene XIII, S. 229.

destillirtem Wasser enthält. Von beiden Lösungen werden für den Versuch je 5 ccm mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, da bei stärkerer Koncentration der Lösungen jeder bei der Titrirung überschüssig zugesetzte oder verlorene Tropfen das Resultat erheblich beeinflusst.

Die Chamäleonlösung wird mit 2,5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert, gekocht und nach dem Abkühlen in die Eprouvetten eingegossen. Der Titer der Chamäleonlösung muss bei jedem Versuch neu festgestellt werden.

Die Titrirung der Flüssigkeiten nach dem Versuche geschieht in folgender Weise: die Kaliumpermanganatlösung wird aus den Eprouvetten in eine Porzellanschale gegossen, davon 10 ccm (also der dritte Theil) in ein Kölbchen hinübergeführt, nach Hinzufügung von drei Tropfen Schwefelsäure (1 : 3) bis zum Sieden erwärmt, mit derjenigen Menge der Oxalsäurelösung versetzt, welche 10 ccm Kaliumpermanganatlösung entsprach, wiederum gekocht, und zwar genau 2 Minuten, und darauf schnell mit Chamäleonlösung bis zur eben bemerkbaren Rothfärbung titrirt. Auf dieselbe Weise wird auch die Titrirung der Kontrolflüssigkeit ausgeführt. Bei der Berechnung wird die in der Kontroleprouvette verbrauchte Menge von Kaliumpermanganat von der auf den Inhalt der Versuchseprouvetten verwendeten abgezogen (die Details der Berechnung siehe unten, bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser). Das Resultat der Untersuchung wird durch die Menge des zur Oxydation der organischen Substanzen nöthigen Sauerstoffs ausgedrückt.

Es scheint, dass man auf diese Weise den Unterschied im Gehalte der Luft an organischen Substanzen für verschiedene Räume konstatiren kann, wenn dieser Unterschied mindestens 25 Proc. beträgt.

7. Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd kommt in der Luft geschlossener Räume vor, entweder als Produkt unvollkommener Verbrennung von Heizmaterial bei schlechter Konstruktion oder nachlässiger Bedienung von Heizvorrichtungen, oder bei Ausströmungen von Leuchtgas, das gewöhnlich 5—10 Proc., aber unter gewissen Verhältnissen (sog. Wassergas) bis zu 30 Proc. und mehr Kohlenoxyd enthält.

Qualitativer Nachweis. Kleine Mengen des Gases können, vorausgesetzt, dass weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak gegenwärtig sind, durch Palladiumchorür ($PdCl_2$) erkannt werden (Fodor). Man tränkt schmale Streifen von Filtrirpapier mit einer Lösung des Chlorürs (0,2 mg : 1 ccm Wasser) und trocknet dieselben. Einen solchen Streifen bringt man, nachdem man ihn vorher wieder befeuchtet hat,

mittels eines Platindrahtes in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält und in welche man 10 l der zu untersuchenden Luft eingeblasen hatte. Die Flasche wird verkorkt und stehen gelassen. 0,5 ‰ Kohlenoxyd in der Luft bewirken schon nach einigen Minuten die Bildung eines schwarzen glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Papiers; bei 0,1 ‰ entsteht dasselbe nach 2—4 Stunden, bei noch geringeren Quantitäten lässt die Reaktion bedeutend länger auf sich warten. Fehlerfrei ist die Methode nicht, da auch Acetylen und andere Kohlenwasserstoffe ähnlich reagiren können.

Sicherer ist es, wenn man das Kohlenoxyd an Blut bindet und es dann im Blute entweder auf spektroskopischem oder chemischem Wege nachweist. Das Kohlenoxyd wird leicht vom Blute absorbirt, auch wenn es nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Es verdrängt den im Oxyhämoglobin des Blutes enthaltenen Sauerstoff, setzt sich an seine Stelle und bildet Kohlenoxydhämoglobin.

Spektroskopischer Nachweis. Auf Grund der von Hoppe-Seyler[1]) entdeckten Verschiedenheit im spektroskopischen Verhalten des Oxyhämoglobins und des Kohlenoxydhämoglobins schlug Vogel[2]) eine Methode zum Nachweis des Kohlenoxyds vor, welche am besten folgendermaassen ausgeführt wird: 10 ccm frisches, defibrinirtes Blut werden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in eine Flasche von 6—10 l Inhalt gegossen, welche man mittels eines Blasebalges, wie bei der Kohlensäurebestimmung, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat. Man verschliesst dann die Flasche mit einer Kautschukkappe und schüttelt vorsichtig während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit um, damit möglichst viel Kohlenoxyd vom Blute absorbirt werde. Das Blut bekommt hierbei eine bläuliche Nüance, die sehr charakteristisch und leicht zu erkennen ist, wenn man sie mit der Farbe einer Kontrolprobe des ursprünglichen Blutes vergleicht.

Zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt man 10 Tropfen sowohl von normalem, als auch von dem mit Kohlenoxydluft geschüttelten Blut auf etwa 20 ccm und bringt es vor den Spalt eines Spektralapparates (Taschenspektroskope sind für diesen Zweck sehr brauchbar). Das Kohlenoxydhämoglobin zeigt nun ein spektroskopisches Verhalten, das von demjenigen des Oxyhämoglobins verschieden ist; Oxyhämoglobin, also normales Blut, zeigt in Gelb und Grün, somit zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, zwei Absorptionsstreifen mit scharfen Rändern. Bei Kohlenoxydhämoglobin treten diese Streifen zwar ebenfalls auf, sie liegen jedoch näher beisammen und besitzen ver-

[1]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1865, No. 4.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 794 u. 1878, S. 235.

waschene Ränder. Sehr deutlich wird nun aber der Unterschied zwischen Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin, wenn man beide Blutproben mit Reduktionsmitteln — mit Schwefelamonium oder Stokes'scher Flüssigkeit (weinsaures Eisenoxydulammoniak) behandelt[1]). Man braucht hierzu nur ein paar Tropfen des Reduktionsmittels. Oxyhämoglobin wird dadurch sofort reducirt, nicht aber das beständigere Kohlenoxydhämoglobin. Es zeigt nun das reducirte O-Hämoglobin nur mehr ein breites, stark verwaschenes Absorptionsband, das nicht nur das Intervall zwischen den beiden Streifen des unveränderten O-Hämoglobins einnimmt, sondern sich nach und nach rechts und links hin ausdehnt, immerhin aber die Fraunhofer'schen Linien D und E freilässt; das CO-Hämoglobin dagegen zeigt auch nach dem Zusatze des Reduktionsmittels die beiden verwaschenen Streifen in beinahe unveränderter Gestalt. Nach Vogel lässt sich auf diese Weise noch ein Kohlenoxydgehalt der Luft von 2,5 ‰ nachweisen. Für kleinere Mengen von CO, die immerhin dem Menschen noch gefährlich werden können, da die Grenzen der toxischen Wirkung des CO für denselben vermuthlich zwischen 0,25 und 0,5 ‰ liegen, ist die Reaktion nicht empfindlich genug. Dasselbe gilt für den Fall, dass die Blutlösung, auch bei verhältnissmässig bedeutendem CO-Gehalte der Luft, wenig von dem Gase absorbirt hat.

Es kann übrigens durch genaue Beobachtung der Veränderungen, welche unter verschiedenen Verhältnissen an den Absorptionsstreifen vor sich gehen, die Genauigkeit der Untersuchung, wie Uffelmann[2]) gezeigt hat, wesentlich verschärft werden. Die oben beschriebenen Differenzen in dem spektroskopischen Verhalten von O-Hämoglobinblut und CO-Hämoglobinblut treten nämlich nur dann ganz scharf hervor, wenn die eine Blutprobe nur O-Hämoglobin enthält und die andere mit CO-Hämoglobin ganz oder beinahe ganz gesättigt ist. Wenn aber im Blute, neben CO-Hämoglobin, noch O-Hämoglobin vorhanden ist, so finden im spektroskopischen Bilde Abweichungen von der typischen Erscheinung statt: prävalirt das O-Hämoglobin, so wird nach Zusatz von Ammoniumsulfid sich das Reduktionsband zwar ziemlich rasch und vollständig, aber doch nicht so charakteristisch bilden, wie wenn gar kein CO-Hämoglobin zugegen wäre; prävalirt andrerseits das CO-Hämoglobin, so wird Ammoniumsulfid nur ein schwaches Abblassen der Absorptionsstreifen hervorbringen. Schon die genaue Beobachtung dieser

[1]) Zur Darstellung der Stokes'schen Flüssigkeit löst man etwas schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) in Wasser, setzt feste Weinsäure bis zum Entstehen eines starken Niederschlages hinzu und löst dann denselben durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit.

[2]) Arch. f. Hygiene II, S. 207, 1884.

Erscheinungen kann also eine Vorstellung darüber geben, ob die Blutlösung viel oder wenig Kohlenoxyd absorbirt hat.

Nun hat aber Uffelmann gezeigt, dass die Untersuchung noch bedeutend an Schärfe gewinnt, wenn man zu dem mit Ammoniumsulfid versetzten O-Hämoglobin- und CO-Hämoglobinblut etwas 10procentige Kali- oder Natronlauge hinzufügt. Geschieht dies bei einer Blutprobe, welche das Reduktionsband zeigt (O-Hämoglobin), so verschwindet nach Zusatz des Alkalis jenes Band unter allmählichem Abblassen und es tritt die Absorption des reducirten Hämatins oder Hämochromogens hervor, d. h. es bildet sich fast auf der Mitte des zwischen D und E gelegenen Feldes, doch etwas näher nach D hin, ein sehr dunkler Absorptionsstreif (daneben ein zweiter, viel matterer, auf E, sowie rechts und links von dieser Linie). — Fügt man nach Zusatz des Ammoniumsulfids Kalilauge zu einer Blutlösung, welche mit CO gesättigt ist, so erhält man absolut keine Andeutung der Absorption des Hämochromogens, und an den ursprünglichen Absorptionsstreifen sind keine wesentlichen Veränderungen bemerkbar. — Giebt man endlich die beiden Reagentien zu einer Blutlösung, die CO und O zugleich enthält, so zeigen sich die beiden Absorptionsbänder viel matter und schmaler als ursprünglich, verschwinden jedoch nicht, und zwischen ihnen erblickt man dann den schmalen dunklen Absorptionsstreifen des Hämochromogens; prävalirt das O-Hämoglobin, so wird dieser dunkle Streif deutlicher und breiter zu Tage treten, prävalirt dagegen das CO-Hämoglobin, so werden die Reagentien kaum eine Andeutung des Absorptionsstreifs vom Hämochromogen hervorrufen. Es lassen sich daher aus der Stärke, in der die einzelnen Veränderungen sich zeigen, und aus der Zeit, die vom Zusatz der Reagentien bis zum Auftreten dieser Veränderungen verstreicht, belangreiche Schlüsse bezüglich der Prävalenz von O oder CO ziehen und damit wichtige Anhaltspunkte für die Prüfung der Luft auf CO gewinnen. Nach Uffelmann kann unter Beobachtung der von ihm angegebenen Verhältnisse das Kohlenoxyd noch in einer Verdünnung von 0,33 ‰ aufgefunden werden.

Chemischer Nachweis. Um Kohlenoxyd in der Luft chemisch nachzuweisen (event. quantitativ zu bestimmen), zersetzt man nach den Angaben Fodor's[1]) das Kohlenoxydhämoglobin in dem mit der verdächtigen Luft geschüttelten, verdünnten Blute durch Erwärmen und leitet das ausgetriebene Kohlenoxyd durch eine Palladiumchlorürlösung (1 : 500). Zu diesem Zwecke bringt man das Blut in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, der in ein kochendes Wasserbad zu stehen kommt. Auf der einen Seite ist der Kolben mit einem Palladiumchlorür

[1]) D. Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspfl. XII, 1880, S. 377.

enthaltenden Absorptionsapparate durch eine Glasröhre verbunden, die in die Blutlösung eintaucht; auf der andern Seite reihen sich an den Kolben mehrere Absorptionsapparate an, von denen der erste mit Schwefelsäure, der zweite mit Bleiacetat, der dritte und vierte mit Palladiumchlorür beschickt sind. Durch die ganze Vorrichtung wird mit Hülfe eines Aspirators ein sehr langsamer Luftstrom hindurchgezogen. In der Vorlage soll event. in der Luft enthaltenes Kohlenoxyd oder andere Palladiumchlorür reducirende Stoffe zurückgehalten werden; aus dem kochenden Blute nimmt der Luftstrom verschiedene Gase auf, unter anderem Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welche, da sie die Reaktion stören würden, von der Schwefelsäure, bezw. dem Bleiacetat zurückgehalten werden; dem Palladiumchlorür giebt die Luft das mitgerissene Kohlenoxyd ab, welches ungehindert die beiden ersten Absorptionsapparate passirt hat. Das Erwärmen des Blutes und das Durchleiten von Luft muss mindestens eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden.

Kohlenoxyd scheidet aus Palladiumchlorürlösung schwarzes metallisches Palladium, oft als Häutchen ab:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2.$$

Nach Fodor kann man durch dieses Verfahren noch 0,2 ‰ Kohlenoxyd in der Luft erkennen. Nach Klepzoff[1]), der gefunden hat, dass bei der von Fodor vorgeschlagenen Anordnung des Versuches ein wesentlicher Theil des aus dem Blute ausgetriebenen Kohlenoxydes mit den Luftblasen durch die Palladiumchlorürlösung hindurchtritt und auf diese Weise verloren geht, kann die Probe noch weit empfindlicher gemacht werden, wenn man die Absorptionsapparate mit der Flüssigkeit ersetzt durch eine hermetisch verschlossene Reihe von Trichtern, in denen sich mit Palladiumchlorürlösung getränkte Filter befinden.

Zu einer quantitativen Bestimmung des Kohlenoxydes in der Luft ist das Verfahren Fodor's nicht geeignet, schon aus dem Grunde nicht, weil der Absorptionskoëfficient des Blutes für Kohlenoxyd durchaus nicht immer derselbe, sondern von verschiedenen Verhältnissen — der absoluten Menge des Gases, dem Verdünnungsgrade der Blutlösung etc. — abhängig zu sein scheint. Auch auf gasvolumetrischem Wege ist eine quantitative Bestimmung des Kohlenoxydgases in der Luft nur bei Anwesenheit relativ grosser Quantitäten und auch da nur annähernd genau auszuführen.

Bei weitem einfacher als durch die bisher erwähnten Methoden gestaltet sich die Unterscheidung von normalem und kohlenoxydhaltigem

[1]) Arb. d. hyg. Laboratoriums d. Univ. in Moskau (russ.), I, 1886, S. 1 ff.

Blute nach dem von Welzel[1]) angegebenen Verfahren, welches wenigstens ebensoviel wie das Vogel'sche leistet, ohne ein Spektroskop zu erfordern. Man absorbirt in einem Luftvolumen von ca. 10 l durch 20 ccm einer 20procentigen Blutlösung das Kohlenoxyd wie oben und versetzt nun dieses Blut sowohl wie eine Kontrollösung mit verschiedenen Eiweissfällungsmitteln. Es entstehen hierbei verschieden gefärbte Niederschläge; bei beiden Lösungen sind dieselben röthlich, doch im Kohlenoxydblute mehr gegen das Weisslich-bläuliche, in der Kontrolprobe gegen das Gelbe oder Braune hin (bei geringem CO-Gehalte).

Als beste Reaktionen empfiehlt Welzel die beiden folgenden:

1. Zu 5 ccm der Blutlösung setzt man 15 ccm 1procentige Tanninlösung und schüttelt um. Der hierbei entstehende Niederschlag setzt sich langsam ab; nach 1—2 Stunden ist die schon Anfangs auftretende Farbendifferenz deutlich, noch ausgesprochener nach 24 bis 48 Stunden. Nach dieser Zeit ist in kohlenoxydhaltigem Blute ein bräunlich rother, in gewöhnlichem Blute ein graubrauner Niederschlag zu sehen.

2. Zu 10 ccm der Blutlösung fügt man 5 ccm 20procentiger Ferrocyankaliumlösung und 1 ccm Essigsäure (1 Vol. Eisessig + 2 Vol. Wasser). Sehr bald wird der Niederschlag im kohlenoxydhaltigen Blute rothbraun, im gewöhnlichen Blute graubraun. Die Farbendifferenz vermindert sich schon nach $^1/_2$ Stunde, nach 2—6 Tagen verschwindet sie. — Welzel hat nach beiden Verfahren noch 0,023 ‰ Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen.

Es soll noch erwähnt werden, dass man für alle diese Proben, anstatt die Blutlösung mit der verdächtigen Luft in einer Flasche zu schütteln, geeignete Thiere (Kaninchen, Vögel) in den Raum, dessen Luft zu untersuchen ist, bringen und sodann im Blute dieser Thiere das Kohlenoxyd nachweisen kann.

8. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff entsteht vielfach bei der Fäulniss organischer Substanzen und geht namentlich in der Nähe von Kloaken und Abtrittsgruben, aber auch bei manchen Gewerbebetrieben in die Luft über. Er ist qualitativ durch seinen charakteristischen Geruch nach faulen Eiern und durch Schwärzung eines mit Bleiacetat befeuchteten Filtrirpapierstreifens zu erkennen (Bildung von PbS). Ein mit Nitroprussidnatrium und schwacher Natronlauge befeuchteter Papierstreifen wird durch H_2S violett gefärbt.

[1]) Verhandl. d. phys.-medic. Gesellsch. in Würzburg, XXIII, No. 3, 1889.

Die quantitative Bestimmung dieses Gases beruht darauf, dass sich beim Durchleiten einer schwefelwasserstoffhaltigen Luft durch eine titrirte Jodlösung Jodwasserstoff bildet:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Das nicht auf diese Weise gebundene Jod wird dann mittels einer titrirten Lösung von Natriumthiosulfat zurücktitrirt, wobei als Indikator Stärkekleister zugesetzt ist, der sich mit Jod tiefblau färbt.

Man braucht folgende Reagentien:

1. eine $^1/_{10}$ normale Lösung von Natriumthiosulfat, enthaltend 24,8 g in 1 l (S. 110);

2. eine $^1/_{10}$ normale Jodlösung, enthaltend 12,685 g Jod im l (S. 106).

Diese beiden Lösungen sind vor Luft geschützt und gut verschlossen aufzubewahren.

3. Frisch gekochten Stärkekleister: 1 g Kartoffelstärke gekocht in 100 ccm Wasser (vgl. S. 107).

Zur Ausführung der Bestimmung leitet man die zu untersuchende Luft durch die titrirte Jodlösung und benutzt nach Beendigung des Versuchs 25 ccm derselben zur Titration. Man bringt die Lösung in ein Kölbchen, fügt 1 ccm Stärkekleister zu und lässt nun unter Umschütteln aus einer Bürette Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit eben farblos wird. Die Differenz im Verbrauch an Natriumthiosulfat der ursprünglichen Jodlösung gegenüber wird auf Schwefelwasserstoff umgerechnet. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung 1,7 mg Schwefelwasserstoff zerstört, so bedeutet jeder ccm der Natriumthiosulfatlösung, den wir nach der Absorption des Schwefelwasserstoffs aus der Luft weniger verbrauchen als zur Titrirung des gleichen Volumens der ursprünglichen Jodlösung, die Absorption von 1,7 mg Schwefelwasserstoff.

9. Schweflige Säure.

Die schweflige Säure findet sich in der Atmosphäre in grösserer Menge namentlich in vulkanischen Gegenden, dann aber auch in allen industriereichen Bezirken, in welchen sie durch Verbrennung der fast stets schwefelhaltigen Kohlen entsteht. Sie ist qualitativ durch ihren stechenden Geruch ausgezeichnet.

Ihre quantitative Bestimmung erfolgt durch Absorption mittels einer Jodlösung, wobei die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird:

$$SO_2 + 2\,H_2O + 2\,J = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Man benutzt zur Titerstellung und Titrirung die bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs beschriebenen Lösungen. Auch die Ausführung des Versuchs ist die nämliche (vgl. S. 108 u. 109).

10. Chlor.

Man leitet die zu untersuchende Luft durch 15—20 ccm einer 10procentigen Lösung von reinem Jodkalium, wobei jedes Molekül Chlor ein Molekül Jod freimacht:

$$Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2.$$

Nach Beendigung des Versuchs wird der gelb bis braun gewordene Inhalt des Absorptionsgefässes in ein Becherglas ausgegossen, mit Wasser zweimal nachgespült und dann unter Zusatz von Stärkelösung der Jodgehalt der Flüssigkeit durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normallösung von Natriumthiosulfat bestimmt (vergl. Schwefelwasserstoff). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bindet 12,68 mg Jod, entspricht somit 3,55 mg Chlor. Da der Gehalt der Luft an Chlor auch in Fabriken gewöhnlich sehr gering ist, so wird man meist gut thun, mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ N.-Lösung von Natriumthiosulfat zu titriren[1]).

11. Salzsäuredämpfe.

Man erkennt die Anwesenheit von Salzsäure dadurch, dass die durch eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung geleitete Luft in dieser Lösung einen weissen, am Licht violett werdenden Niederschlag von Chlorsilber erzeugt.

Zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure leitet man die Luft durch $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und titrirt dann die nicht gesättigte Lauge mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure oder Salzsäure.

[1]) Vgl. das von den englischen Fabrikinspektoren angewendete Verfahren S. 439. G. L.

Trink- und Brauchwasser.

Von

Dr. **Fr. Erismann** in Zürich,

ehem. Professor der Hygiene und Direktor des hygienischen Institutes an der Universität in Moskau.

Zur hygienischen Beurtheilung des Wassers verfügen wir über drei Mittel: 1. die Untersuchung der Lokalität (Bodenverhältnisse, Umgebung), aus welcher das Wasser entstammt; 2. die physikalische und chemische, und 3. die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung desselben. — Nicht immer ist derjenige, welchem die Beurtheilung des Wassers obliegt, im Falle, persönlich die Lokalverhältnisse zu studiren, aber er kann wenigstens über dieselben die nöthigen Erkundigungen einziehen und sollte dies niemals unterlassen. Die bakteriologische Untersuchung des Wassers an und für sich kann kein auch nur annähernd vollständiges Bild der Eigenschaften desselben und seiner Tauglichkeit als Trink- oder Nutzwasser geben, — sie ist wünschenswerth, aber nicht in allen Fällen absolut nothwendig. Mikroskopisch soll jedes Wasser untersucht werden, welches nicht ganz klar ist. Die chemische Untersuchung giebt oft, für sich allein, die nothwendigen Grundlagen zur hygienischen Beurtheilung des Wassers; ohne eine mehr oder minder ausführliche chemische Analyse ist die letztere in den meisten Fällen unmöglich.

Unser Urtheil über die Tauglichkeit eines Wassers zum Trinken oder zu häuslichen Zwecken wird wesentlich bestimmt: einmal durch seine äusseren oder physikalischen Eigenschaften (Klarheit, Farb- und Geruchlosigkeit, Temperaturverhältnisse), sodann durch seinen Gehalt an anorganischen Verbindungen, und schliesslich durch die Gegenwart organischer Substanzen und deren Zersetzungsprodukte.

Der Werth einer chemischen Wasseranalyse hängt in nicht geringem Grade von einer richtigen Probeentnahme ab, da durch Verwendung schlecht gereinigter Sammelgefässe, alter, schon zu anderen Zwecken verwendeter Korke, oder durch Hantiren mit unsauberen Händen u. s. w.

dem Wasser ungemein leicht Verunreinigungen von aussen zugeführt werden können; nicht selten kommt es vor, dass namentlich Ammoniak oder salpetrige Säure, die für die hygienische Beurtheilung eines Wassers so sehr wichtig sind, auf diesem Wege in dasselbe gelangen. Als Sammelgefässe sind nur wohlgereinigte Glasflaschen aus durchsichtigem Material zu verwenden; am besten ist es, wenn dieselben mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehen sind. Aus Pumpbrunnen darf die Wasserprobe immer erst nach längerem Pumpen entnommen werden; aus den Leitungsröhren soll man im Allgemeinen (wenn es sich nicht um den Nachweis von Blei handelt) auch erst eine Weile das Wasser ablaufen lassen. In offenen Wasserläufen geschieht das Füllen der Gefässe durch Eintauchen in das zu untersuchende Wasser, wobei man sowohl die Oberfläche, die häufig durch Staub u. dgl. verunreinigt wird, als auch den schlammigen oder sandigen Untergrund zu vermeiden hat. In jedem Falle müssen die Sammelgefässe zuerst einmal mit dem zu untersuchenden Wasser gründlich gespült und dann erst definitiv aufgefüllt werden. Am besten ist es, wenn die Entnahme der Wasserprobe durch einen Sachverständigen geschieht. Zwei Liter genügen meist zur chemischen Untersuchung. — Kann das Wasser nicht sogleich untersucht werden, so ist es an einem kühlen Orte (Keller, Eisschrank) aufzubewahren[1]).

Prüfung der physikalischen Eigenschaften. Klarheit und Farbe des Wassers werden in der Weise bestimmt, dass man das Wasser in 20—30 cm hohe und ca. 3 cm breite Cylinder von farblosem Glase einfüllt und dieselben auf weisses Papier stellt. Zum Vergleiche hält man sich absolut farbloses und klares Wasser bereit. Man beobachtet den Farbenton und eventuelle Trübung der Flüssigkeit, indem man von oben in die Cylinder hineinsieht. Huminsubstanzen geben dem Wasser eine gelbliche oder gelblich-bräunliche Färbung, die auch bei längerem Stehen nicht verschwindet, während die von suspendirten Beimengungen herrührenden Trübungen sich vollständig oder wenigstens theilweise durch Absetzen verlieren. Lehm verleiht dem Wasser eine gelbliche oder grünliche Farbe, an der Luft ausgefallenes Eisenoxydhydrat eine röthlich-braune, kohlensaurer Kalk eine weisse, Schwefelmetalle (Schwefeleisen, Schwefelblei) eine schwarze. — Genaueres über Menge und Charakter der das Wasser trübenden Substanzen kann man durch Filtration und weitere Untersuchung des Rückstandes (Trocknen,

[1]) Genaueres über Entnahme von Wasserproben s. in Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 4. Aufl. Her. von Walter und Gärtner S. 40. 1895, oder bei Sendtner, Chemische Untersuchung des Trinkwassers (Handb. d. Hygiene, herausgeg. v. Th. Weyl I. S. 509).

Wiegen, Veraschen) erfahren. Aeusserst fein suspendirte Stoffe passiren freilich auch manchmal gute Filter. Ueberhaupt hat jeder chemischen Untersuchung des Wassers eine gründliche Filtration vorauszugehen, sobald dasselbe nicht ganz klar ist.

Um zu ermitteln, ob das Wasser riechende Substanzen enthält, erwärmt man es in einem grossen, halbgefüllten Kolben auf 40—50° C. Besonders deutlich tritt ein allfälliger Geruch beim Umschwenken des Kolbens hervor.

Zur Geschmacksprüfung bringt man das Wasser auf eine Temperatur von 10—12° C. Verunreinigungen durch Eisensalze, Leuchtgas, Moder- und Fäulnissprodukte, eventuell auch grössere Kochsalzmengen werden leicht geschmeckt. Die Wahrnehmung der Härte scheint schwierig und die Befähigung dazu individuell sehr verschieden zu sein[1]). — Die Reaktion des Wassers ermittelt man am besten mit empfindlichem Lackmuspapier, und zwar sowohl mit rothem als mit blauem.

Die Untersuchung der ***chemischen Bestandtheile*** des Wassers kann eine mehr oder weniger ausgedehnte sein. Sehr oft reicht man, wenigstens für hygienische Zwecke, mit einer Bestimmung des Abdampfrückstandes, der Alkalierdmetallsalze resp. des Härtegrades, des Chlors, der organischen Substanzen und des Ammoniaks, nebst qualitativer Prüfung auf Schwefel- und salpetrige Säure aus. Nicht selten wird jedoch eine erschöpfende Analyse benöthigt, und zuweilen kommt es wesentlich auf die Bestimmung einzelner Bestandtheile (Magnesia, Eisen, Blei u. s. w.) an. Die Alkalien, die ja in den gewöhnlichen Trink- und Brauchwässern vorzugsweise als Chlornatrium und in relativ geringer Quantität vorhanden sind, kommen für die Analyse nur in Betracht, wenn es sich um Mineralwässer handelt; die Methoden zu ihrer Bestimmung sind deshalb hier weggelassen.

1. Der Abdampfrückstand.

Der Abdampfrückstand enthält alle im Wasser gelösten anorganischen und organischen Substanzen (mit Ausnahme derjenigen Verbindungen, welche sich schon bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigen). Zur Bestimmung desselben werden 200—250 ccm Wasser in einer tarirten Platinschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Um das Hineinfallen von Staubtheilchen aus der Luft in das abzudampfende Wasser zu verhüten, befestigt man in geeigneter Entfernung über der Schale einen grösseren Glastrichter mit der Oeffnung nach unten. Nachdem alles Wasser zur Trockene gebracht ist, entfernt

[1]) Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. S. 196.

man die Schale vom Wasserbade, reinigt ihre Aussenseite mit einem weichen, sauberen Tuche und bringt sie in einen Lufttrockenschrank, welcher auf einer Temperatur von 100° C. konstant erhalten werden kann. Nach dreistündigem Trocknen wird die Schale in einen Exsikkator gebracht und nach völligem Erkalten gewogen. Da das erste Wägen immer etwas längere Zeit in Anspruch nimmt und die im Abdampfrückstand enthaltenen Salze häufig Neigung haben, Wasser aus der Luft anzuziehen, so findet man hierbei das Gewicht nicht selten etwas zu hoch. Man trocknet deshalb nochmals und wiegt wieder, fährt überhaupt mit dem Trocknen und Wägen so lange fort, bis Gewichtskonstanz eintritt. Die Gewichtsdifferenz zwischen der leeren Schale und der Schale mit dem Abdampfrückstand giebt die Trockensubstanz in der zur Untersuchung genommenen Wassermenge, und man hat dieselbe nur mit der entsprechenden Zahl zu multipliciren, um das Gewicht des Abdampfrückstandes in 1 Liter Wasser zu erfahren.

Es ist im Interesse der Vergleichung verschiedener Analysen wichtig, dass im Allgemeinen immer bei einer und derselben Temperatur getrocknet werde, da man, wie die Beobachtungen von Sell[1]) gezeigt haben, etwas andere Werthe erhält, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Der bei 100° getrocknete Rückstand enthält nämlich zuweilen noch erhebliche Mengen von Krystallwasser oder hygroskopischem Wasser, da verschiedene anorganische Salze (Gyps, Bittersalz, namentlich aber Calcium- und Magnesiumchlorid) ihr Krystallwasser erst bei höheren Temperaturen vollständig abgeben, und amorph abgeschiedene, mineralische und organische Verbindungen bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurückhalten Bei Gegenwart grösserer Mengen der erwähnten Salze erhält man also ein genaueres Resultat, wenn man beim Trocknen die Temperatur auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Allerdings erleiden manche in dem Abdampfrückstand vorhandene Stoffe bei diesen Temperaturen bereits eine theilweise Zersetzung.

Glühverlust. Aus dem Gewichtsverlust, welcher beim Glühen des Trockenrückstandes entsteht, hat man früher vielfach auf die Menge der im Wasser enthaltenen, nicht flüchtigen, organischen Substanz geschlossen. Jetzt weiss man, dass dies nur in sehr annähernder Weise möglich ist, da auch die anorganischen Wasserbestandtheile beim Glühen des Abdampfrückstandes Veränderungen erleiden, welche den Gewichtsverlust beeinflussen: Nitrate und Nitrite, auch Sulfate erleiden namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe eine theilweise Zersetzung; bei starkem Glühen können auch Antheile von etwa vor-

[1]) Mittheilungen aus dem K. Gesundheitsamte. I. 1881.

handenen Alkalimetallchloriden sich verflüchtigen und andere Chloride in basische Verbindungen übergehen. Dennoch ist es zur Beurtheilung des Wassers nicht ohne Interesse, den Abdampfrückstand zu erhitzen oder zu glühen. Bleibt er beim Erhitzen weiss, so liegt jedenfalls ein Wasser vor, das sehr arm an organischen Substanzen ist; nimmt er zuerst eine gelbliche bis bräunliche Färbung an, die jedoch bei weiterem Glühen bald und leicht in Weiss übergeht, so darf man auf geringen Gehalt an organischen Stoffen schliessen; tritt aber eine intensiv braune oder schwarze Färbung auf, die erst bei längerem Glühen verschwindet, so ist das Wasser als reich an organischer Substanz zu bezeichnen.

Jedenfalls glüht man die Schale mit dem bei etwa 180° C. getrockneten Rückstand zuerst gelinde, bis der event. gelb oder braun gewordene Inhalt wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammoniumkarbonatlösung, um etwa gebildeten Aetzkalk in Calciumkarbonat zu verwandeln, verjagt das Wasser mit der unter der Schale vorsichtig hin- und herzubewegenden kleinen Bunsenflamme, glüht nochmals gelinde, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

2. Härtebestimmung.

Hierzu wird am besten das von Faisst und Knauss modificirte Verfahren von Clark[1]) benutzt. Dasselbe beruht, wie die übrigen Härtebestimmungsmethoden [Verfahren von Bontron und Boudet[2]), Verfahren von Wilson[3])] auch, auf dem Principe der Umsetzung des fettsauren Kalium einer Kaliseifenlösung mit den gelösten neutralen Salzen der alkalischen Erden, wobei sich Calcium und Magnesium in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und daneben lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht beim Schütteln ein feiner Schaum, welcher längere Zeit nicht verschwindet. Sein Auftreten ist als Endreaktion anzusehen. Und da äquivalente Mengen der neutralen Erdalkalimetallsalze genau gleiche Quantitäten derselben Seifenlösung zersetzen, so kann die verbrauchte Menge der letzteren als Maassstab für die Härte des Wassers, d. h. für die Gesammtmenge der vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze dienen.

Man bezeichnet in Deutschland die Gewichtseinheiten von Calciumoxyd in 100 000 Gewichtstheilen Wasser als Härtegrade, wobei für

[1]) Jahresber. f. Chemie. 1850, S. 608.
[2]) Chem. Centralbl. 1855, S. 343.
[3]) Annal. d. Chemie und Pharm. **119**, S. 318.

vorhandene Magnesiumverbindungen die äquivalente Menge Kalk in Rechnung kommt. Zeigt also ein Wasser 10 Härtegrade, so schliessen wir daraus, dass es in 100 000 Gewichtstheilen 10 Gewichtstheile Kalk (vielleicht auch theilweise äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Gewichtseinheiten von Calciumkarbonat in 100 000 Theilen Wasser, in England Gewichtseinheiten von Calciumkarbonat in 70 000 Theilen Wasser (1 grain in 1 gallon, d. h. 0,0648 g in 4,543 Liter). Es ist sonach 1 deutscher Härtegrad = 1,79 französischen = 1,25 englischen Härtegraden. Um französiche Härtegrade in deutsche zu verwandeln, muss man dieselben mit 0,56 multipliciren (Mol. Gew. Ca O = 56, Mol. Gew. Ca CO_3 = 100).

Zur Härtebestimmung nach Clark bedient man sich einer titrirten Seifenlösung, von welcher genau 45 ccm 12 Härtegraden entsprechen, d. h. eine solche Menge neutraler Alkalierdmetallsalze zersetzen, die 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser äquivalent sind. Zur Bereitung der Seifenlösung werden 150 g Bleipflaster (fettsaures Blei) auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumkarbonat zu einer völlig gleichförmigen Masse zerrieben. Sodann zieht man das entstandene fettsaure Kalium mit starkem Alkohol aus, lässt absitzen, dekantirt, destillirt den Alkohol ab und trocknet die Seife im Wasserbad; 20 g dieser Seife werden dann in 1 Liter verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten (spec. Gew. = 0,921) gelöst.

Zur Einstellung der Seifenlösung bedient man sich einer Lösung von Baryumnitrat, die derart hergestellt ist, dass 100 ccm derselben genau 12 Härtegraden entsprechen, d. h. eine 12 mg Kalk äquivalente Menge des Salzes enthalten: Mol.-Gew. CaO = 56, Mol.-Gew. Ba $(NO_3)_2$ = 261; somit entspricht 1 Theil CaO $\frac{261}{56}$ = 4,661 Theilen Ba $(NO_3)_2$, und 12 Theile CaO entsprechen 12 . 4,661 = 55,93 Theilen Ba $(NO_3)_2$. Wenn man also 55,93 mg Ba $(NO_3)_2$ in 100 ccm (oder 559 mg in 1 Lit.) dest. Wasser auflöst, so wird sich in diesen 100 ccm eine 12 mg Ca O äquivalente Menge des Baryumsalzes vorfinden. Auf diese Berechnung gestützt, löst man 0,559 g reinen, trockenen Baryumnitrats in 1 Lit. Wasser.

Die Titerstellung geschieht in der Weise, dass man 100 ccm der Baryumnitratlösung in ein etwa 250 ccm fassendes Stöpselglas bringt und aus einer Bürette successive (im Anfang je 5 ccm, später weniger) die Seifenlösung hinzufliessen lässt, wobei jedesmal das Stöpselglas in der Richtung seiner Längsaxe kurz und energisch etwa 6—8 Mal geschüttelt wird. Man fährt mit dem Seifenzusatz so lange fort, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn man der Flasche eine horizontale Lage

giebt, ein feinblasiger, solider Schaum wenigstens 5 Minuten lang, ohne zu zerreissen, stehen bleibt. Da man hierzu weniger als 45 ccm Seifelösung brauchen wird, so muss die letztere mit Alkohol von 56 Volumprocenten entsprechend verdünnt werden. Nach vorgenommener Verdünnung muss man sich wieder überzeugen, ob es jetzt stimmt, und wenn dies nicht der Fall ist, so muss in derselben Richtung vorgegangen werden, bis 45 ccm der Seifenlösung genau 100 ccm der Baryumnitratlösung entsprechen.

Ausführung des Versuchs. Bei der Härtebestimmung in dem zu untersuchenden Wasser wird im Wesentlichen gerade so verfahren, wie bei der Titerstellung. Zur Analyse nimmt man, wenn die Vorprüfung ergiebt, dass man es mit einem weichen Wasser zu thun hat, 100 ccm. Beträgt die Härte des Wassers 12° und mehr, so muss dasselbe entsprechend verdünnt werden; man nimmt dann nur 50, 25 oder noch weniger ccm und füllt mit dest. Wasser bis zu 100 ccm auf. Würde die zu verbrauchende Menge der Seifenlösung dem Härtegrade des Wassers genau proportional zunehmen, so könnte man aus der wirklich gebrauchten Quantität der Seife die Härte des untersuchten Wassers direkt berechnen. Diese Voraussetzung trifft nun nicht vollständig zu, denn je höher der Härtegrad, desto geringer ist diejenige Menge der Seifenlösung, welche einem Härtegrad entspricht. Man muss sich deshalb zur Berechnung des Untersuchungsresultates der folgenden, auf empirischer Grundlage von Faisst und Knauss konstruirten Tabelle bedienen:

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	Einem ccm Seifenlösung entspricht ein Härtegrad von
3·4	0·5	
5·4	1·0	0·25°
7·4	1·5	
9·4	2·0	
11·3	2·5	
13·2	3·0	
15·1	3·5	
17·0	4·0	0·26°
18·9	4·5	
20·8	5·0	
22·6	5·5	
24·4	6·0	
26·2	6·5	
28·0	7·0	0·277°
29·8	7·5	
31·6	8·0	

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	Einem ccm Seifenlösung entspricht ein Härtegrad von
33·3	8·5	0·294°
35·0	9·0	
36·7	9·5	
38·4	10·0	
40·1	10·5	
41·8	11·0	
43·4	11·5	0·31°
45·0	12·0	

Findet sich die verbrauchte Menge der Seifenlösung direkt in der Tabelle verzeichnet, so hat man, um den Härtegrad des untersuchten Wassers zu erfahren, nur die entsprechende Zahl der zweiten Reihe abzulesen. Im anderen Falle notiert man zuerst denjenigen Härtegrad, welcher der der gefundenen Anzahl ccm Seifenlösung zunächst stehenden Zahl der ersten Reihe entspricht, multiplicirt die Differenz (Zehntel-ccm) zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen mit der entsprechenden Grösse der dritten Reihe und addirt nun das so erhaltene Produkt zu dem zuerst notirten Härtegrade oder subtrahirt es davon, je nachdem die durch den Versuch gefundene Zahl grösser oder kleiner als die nächstliegende Zahl der Tabelle war.

Hatte man z. B. 35 ccm Seifelösung verbraucht, so ist die Härte des untersuchten Wassers gleich 9°; hat man aber 35,5 ccm verbraucht, so berechnet sich die Härte auf $9{,}0 + 0{,}5 \times 0{,}294 = 9{,}15°$. — Hatte man das zu untersuchende Wasser zur Härtebestimmung um das Vierfache verdünnt, so ist der gefundene Härtegrad mit 4 zu multipliciren.

Auf die besprochene Weise erhält man die „Gesammthärte“ des Wassers. Nun wird beim Kochen die grösste Menge der im Wasser enthaltenen Bikarbonate des Calcium und Magnesium als Monokarbonate gefällt, während die Sulfate, Nitrate und Chloride gelöst bleiben. Das Wasser wird also durch das Kochen weicher, und man nennt die Härte des gekochten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Wassers die „bleibende“ oder permanente Härte. Der Unterschied zwischen Gesammthärte und bleibender Härte wird als „vorübergehende“ oder temporäre Härte bezeichnet. Die letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bikarbonaten des Calciums und Magnesiums.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte werden 300—500 ccm Wasser in einem grösseren Kolben mindestens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei das verdampfte Wasser, wenigstens annähernd, recht oft durch destillirtes Wasser zu ersetzen ist, weil sonst

leicht ein Theil des Calciumsulfates ausfällt. Nach dem Erkalten wird das gekochte Wasser unter Nachspülen mit destillirtem Wasser in einen Messcylinder übertragen und bis zur entsprechenden Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt. In 100 ccm der abfiltrirten oder dekantirten Flüssigkeit wird dann die Härte auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Es ist hier noch darauf hinzuweisen, dass die Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesiumsalzen das Resultat der Analyse wesentlich beeinflussen kann, und zwar in dem Sinne, dass ein Härtegrad gefunden wird, der mehr oder weniger bedeutend hinter dem wirklichen zurücksteht. Es bildet sich in diesem Falle, oft lange bevor die Endreaktion eintreten sollte, auf der Oberfläche der zu titrirenden Flüssigkeit eine weiss-opale, ungleichmässig dicke, hie und da schaumige Haut, welche von Ungeübten leicht für den am Ende der Umsetzung entstehenden Schaum gehalten wird und hiermit zu groben Täuschungen Veranlassung geben kann. Oft ist diese Haut ziemlich solid und bleibt in der Ruhe lange stehen, zerreisst aber bei leichtem Schütteln des Fläschchens; zuweilen löst sie sich selbst, und zwar ungemein rasch, wieder auf, wobei der wirkliche Schaum dann erst nach weiterem Zugiessen einiger ccm Seifenlösung auftritt. Diese Haut besteht nach den Untersuchungen Kuwaldins[1]) aus fettsaurem Magnesium, das sich in krystallinischer Form ausscheidet, ein geringeres specifisches Gewicht hat als das amorphe fettsaure Calcium und sich aus diesem Grunde an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, während das fettsaure Calcium in derselben suspendirt bleibt und eine milchartige Trübung verursacht. Durch diese Haut scheint sodann die weitere und vollständige Umsetzung der in der Flüssigkeit noch vorhandenen Calcium- und Magnesiumverbindungen durch die Seife beeinträchtigt zu werden.

Um sich in solchen Fällen vor Irrthümern zu hüten, muss man das zu untersuchende Wasser verdünnen, und zwar ist es am zweckmässigsten, gleichzeitig zwei Proben zu untersuchen — die eine mit zweifacher, die andere mit vierfacher Verdünnung —, um dann aus den erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen. Eine stärkere Verdünnung als 1 : 4 sollte im Allgemeinen nicht benutzt werden, schon aus dem Grunde, weil dann die freie Kohlensäure des in grosser Menge zuzusetzenden destillirten Wassers eine neue Fehlerquelle bedingt, da sie von sich aus zersetzend auf die Seifenlösung wirkt und deshalb den Härtegrad des Wassers zu gross erscheinen lässt.

[1]) Zur Frage über die Anwendung der Seifenprobe zur Härtebestimmung des Wassers (russ.). Aus dem hygienischen Institut der K. Universität in Moskau. 1896.

Wenn da, wo Magnesiumsalze in erheblicheren Mengen vorhanden sind, unter Beocachtung der eben genannten Vorsichtsmaassregeln gearbeitet wird, so gewinnt die Seifenprobe viel an Zuverlässigkeit und verdient nicht mehr das wegwerfende Urtheil, das so oft und gewiss nicht mit Unrecht über sie gefällt worden ist, bevor man die Ursache der Fehlerquellen, mit denen man hier zu rechnen hat, kannte.

Wässer, die weniger als 10 deutsche Härtegrade aufweisen, nennt man im Allgemeinen „weiche" Wässer; sind mehr als 14 Härtegrade vorhanden, so ist das Wasser als ein „hartes" zu bezeichnen. Als oberste zulässige Grenze für Wasser, das zum Trinken und zu häuslichen Zwecken benutzt werden soll, werden gewöhnlich 18—20 deutsche Härtegrade angenommen. Es hängt jedoch für die Beurtheilung des Wassers viel davon ab, in welchen Verbindungen die Erdalkalimetalle vorzugsweise in demselben enthalten sind: hat man es hauptsächlich mit Calciumkarbonat zu thun, ist also die bleibende Härte eine geringe, so kann caeteris paribus auch ein Wasser, dessen Härtegrad 20 übersteigt, noch günstig beurtheilt werden, während bei Anwesenheit grösserer Mengen von Calciumsulfat (bedeutende bleibende Härte) die Beurtheilung des Wassers auch bei einem niedrigeren Härtegrade eine strengere sein muss. Ebenso verhält es sich, wenn bei gleicher Härte verschiedener Wässer das eine bedeutend mehr Magnesiumverbindungen enthält als das andere. Für technische Zwecke wird weichen Wässern meistens der Vorzug gegeben.

8. Kalk und Magnesia.

Die Bestimmung von Kalk und Magnesia wird, gewichtanalytisch, in ein- und derselben Wasserprobe vorgenommen. Je nachdem ein hartes oder weiches Wasser zur Prüfung vorliegt, misst man davon 500 ccm oder 1000 ccm ab, säuert schwach mit Salzsäure an und dampft auf etwa 150 ccm ein. Sodann setzt man Chlorammoniumlösung hinzu (um im Weiteren die Fällung von Magnesiumoxydhydrat zu verhindern), spült in ein dünnwandiges Becherglas, bedeckt dasselbe mit einem Uhrglas, um Verlust durch Verspritzen von Flüssigkeitspartikelchen zu vermeiden, und erhitzt zum Sieden. Dann wird absolut kohlensäurefreies Ammoniak im Ueberschuss (bis zur deutlich alkalischen Reaktion) hinzugesetzt. Der sich bildende Niederschlag enthält etwa vorhandene Kieselsäure, Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser gründlich nach und könnte nun eventuell den Niederschlag trocknen, glühen und wiegen.

Im Filtrate bestimmt man zunächst den Kalk in bekannter Weise

durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und Wägen als CaO, oder auch maassanalytisch nach der von Mohr angegebenen Methode, welche darauf beruht, dass man zur Ausfällung der Calciumverbindungen das Wasser mit einer überschüssigen Menge titrirter Oxalsäurelösung versetzt und dann diejenige Quantität der Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergegangen, sondern in Lösung geblieben ist, mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt. Aus dem gefällten Antheil der Oxalsäure wird dann die Kalkmenge berechnet. Die Genauigkeit der Methode ist für die meisten hygienischen Zwecke vollkommen genügend.

Die Magnesia wird im Filtrate der Kalkfällung in bekannter Weise als Pyrophosphat bestimmt.

Aus den gewichtsanalytisch bestimmten Mengen von Kalk und Magnesia kann man nun auch die Gesammthärte des Wassers berechnen. Man braucht nur den gefundenen Kalk auf 100000 Theile Wasser umzurechnen und hierzu noch jene Menge von Kalk zu addiren, welche dem gefundenen und auf 100000 Theile Wasser umgerechneten Magnesiumgehalte äquivalent ist. Dies geschieht, den Molekulargewichten von CaO und MgO entsprechend, durch Multipliciren der Magnesia mit 1,4.

Man kann übrigens in den meisten praktisch vorkommenden Fällen den Glührückstand des Wassers (S. 707) gleich der Gesammthärte (in französischen Graden) ansetzen; bei gewöhnlichem Trink- und Brauchwasser wird dies ohne merklichen Fehler geschehen können.

4. Chlor.

Das Chlor der gewöhnlichen Trink- oder Nutzwässer, sofern dieselben nicht übermässig viel organische Substanz enthalten und neutral oder ganz schwach alkalisch (von kohlensauren Alkalien) oder sehr schwach sauer (von freier Kohlensäure) reagiren, lässt sich am besten maassanalytisch nach S. 114 bestimmen.

Bei Anwesenheit grosser Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen, was zwar in Trinkwässern selten ist, in Brauchwässern aber wohl vorkommen kann, wird eine direkte Titrirung mit Silbernitrat zu groben Täuschungen Veranlassung geben, da wegen eintretender Missfärbungen der Endpunkt der Reaktion nicht zu erkennen ist. In solchen Fällen wird man gut thun, die organischen Substanzen vor der Titrirung zu zerstören. Man erwärmt 100 ccm Wasser auf ca. 100° und lässt so lange Kaliumpermanganatlösung (s. Bestimmung der organischen Substanzen) zufliessen, bis das Wasser schwach roth gefärbt erscheint; man kocht nun ungefähr 5 Minuten und setzt, wenn

während dieser Zeit Entfärbung der Flüssigkeit eintritt, noch einige Tropfen Kaliumpermanganat hinzu. Den Ueberschuss des letzteren entfernt man dann durch einige Tropfen Alkohol, filtrirt die abgeschiedenen Manganoxydverbindungen ab und titrirt das Filtrat, das von neutraler Reaktion sein muss, in der oben angegebenen Weise.

Man kann auch, bei Anwesenheit einer grossen Menge organischer Substanzen, das Chlor im Abdampfrückstand bestimmen, nachdem man denselben behufs Zerstörung der organischen Substanzen vorsichtig geglüht hat. Man löst dann in destillirtem Wasser, filtrirt, neutralisirt mit Salpetersäure und titrirt nach Mohr.

Will man das Chlor gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmen, was eigentlich bei der Wasseruntersuchung keinen Zweck hat, so ist es, namentlich bei chlorarmen Wässern, nothwendig 500—1000 ccm Wasser in Untersuchung zu nehmen und diese Quantität auf 100—150 ccm einzudampfen.

5. Schwefelsäure.

Zum qualitativen Nachweis der Schwefelsäure säuert man etwa 20 ccm Wasser mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Chlorbaryumlösung hinzu. Eine (bei geringen Mengen erst nach einigen Stunden eintretende) weisse Trübung oder ein Niederschlag von in Salzsäure unlöslichem schwefelsauren Baryt lässt die Gegenwart geringerer oder grösserer Mengen von Schwefelsäure erkennen.

Auf derselben Reaktion beruht auch die quantitative, gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Je nachdem man bei der qualitativen Probe nur eine Trübung oder einen erheblichen Niederschlag erhalten hat, verwendet man 500—1000 oder nur 200—300 ccm Wasser zur Untersuchung. Im ersten Falle wird nach Ansäuerung mit etwas Salzsäure auf ca. 200 ccm abgedampft. Braucht man weniger Wasser so säuert man einfach an und fällt wie gewöhnlich im Sieden mit Chlorbaryum[1]).

Die maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure (S. 248 ff.) geben keinen grossen Vortheil gegenüber den gewichtsanalytischen und werden bei der Wasseranalyse wenig angewendet.

6. Organische Substanzen.

In reineren, natürlichen Wässern finden sich gewöhnlich nur geringe Mengen organischer Stoffe, die dann im wesentlichen aus Zersetzungsprodukten von Pflanzenüberresten bestehen, meist nur wenig Stickstoff enthalten und als Humussubstanzen bezeichnet werden. Daneben

[1]) Vgl. S. 246.

kommen aber auch, namentlich in Wässern, die irgend welchen Verunreinigungen von der Oberfläche aus ausgesetzt oder in Berührung mit verunreinigtem Boden gerathen sind, stickstoffreiche Zersetzungsprodukte animalischer Abfälle und Ueberreste von Stoffwechselprodukten des thierischen Organismus vor. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigenschaften. Einige sind leicht oxydirbar und leicht zersetzlich, andere schwer oxydirbar und beständig; manche verflüchtigen sich schon bei relativ niedriger Temperatur mit den Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück; ein Theil dieser Körper ist basischer, ein anderer saurer Natur. Auch in hygienischer Beziehung ist ihre Bedeutung eine total verschiedene: während die von Pflanzenüberresten stammenden organischen Substanzen im Allgemeinen als hygienisch indifferent betrachtet werden können, macht die Gegenwart stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte des animalen Stoffwechsels das Wasser in hohem Grade verdächtig.

Die quantitative Bestimmung einzelner organischer Verbindungen im Wasser bietet sowohl ihrer Mannigfaltigkeit wegen, als auch weil man über deren Zusammensetzung vielfach noch im Unklaren ist, grosse, theilweise unüberwindliche Schwierigkeiten dar. Man wird deshalb gegenwärtig von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangen können, ob ein Wasser beachtenswerthe Mengen organischer Verunreinigungen aufweist und ob die letzteren mehr pflanzlichen oder mehr animalischen Ursprungs sind. Vom rein hygienischen Standpunkte aus ist die zweite Frage sogar wichtiger als die erste.

Bei der Unmöglichkeit, die Menge der organischen Verbindungen im Wasser direkt zu bestimmen, müssen wir uns damit begnügen, auf indirektem Wege hiervon wenigstens eine annähernde Vorstellung zu bekommen. Dies wird dadurch ermöglicht, dass wir die organischen Substanzen des Wassers mit Sauerstoff in statu nascendi zusammenbringen, die von ihnen gebundene Sauerstoffmenge bestimmen und aus der letzteren einen Rückschluss auf die vorhandene Menge oxydirbarer organischer Stoffe machen.

Eine wenigstens annähernd den wirklichen Verhältnissen entsprechende Antwort auf die zweite Frage erhalten wir durch Abspaltung und Bestimmung des Stickstoffs der organischen Substanzen in der Form des sogenannten Albuminoidammoniaks.

Hier soll in erster Linie die auf der Oxydirbarkeit der organischen Substanzen beruhende Methode der Bestimmung derselben beschrieben werden; von der Bestimmung des Albuminoidammoniaks wird weiter unten die Rede sein.

Die Oxydirbarkeit der organischen Substanzen im Wasser bestimmt man am besten maassanalytisch nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann mit Chamäleon-(Kaliumpermanganat-)lösung bei saurer Reaktion der zu titrirenden Flüssigkeit. Die Reduktion des Kaliumpermanganats verläuft, so lange organische Substanzen vorhanden sind, und bei gleichzeitiger Anwesenheit reichlicher Schwefelsäure, folgendermaassen:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,H_2\,SO_4 = 2\,Mn\,SO_4 + K_2\,SO_4 + 3\,H_2\,O + 5\,O.$$

Es entwickeln sich also aus 2 Molekülen violetten Kaliumpermanganats 2 Moleküle farbloses Mangansulfat und 5 Atome freier Sauerstoff Und da das Molekulargewicht des Kaliumpermanganates = 158, dasjenige des Sauerstoffs = 16 ist, so liefern 316 Gewichtstheile Kaliumpermanganat 80 Gewichtstheile Sauerstoff, oder $\frac{316}{80} = 3{,}95$ g Permanganat liefern 1 g Sauerstoff, der dann zur Oxydation der organischen Substanzen verwendet wird. Zu dieser Bestimmung hat man folgende Probeflüssigkeiten nothwendig:

1. Ein destillirtes Wasser, welches auf Kaliumpermanganat nicht oder nur äusserst wenig reducirend wirkt. Dasselbe genügt zur Herstellung der titrirten Lösungen, wenn 100 ccm nicht mehr als höchstens 0,4 ccm der unten beschriebenen Kaliumpermanganatlösung entfärben. Man erhält ein solches Wasser, wenn man das zu destillirende Wasser mit etwas krystallisirtem Kaliumpermanganat und reinstem Natriumhydrat (dargestellt durch Auflösen 1 Theiles frisch geschmolzenen, reinen, aus Natriummetall bereiteten Aetznatrons in 2 Theilen destillirten Wassers) versetzt. Das zuerst übergehende Viertel des destillirenden Wassers wird verworfen; das Uebrige ist brauchbar zur Bereitung der titrirten Lösungen.

2. Verdünnte Schwefelsäure. Man vermischt 3 Volumina reinen destillirten Wassers mit 1 Vol. reiner koncentrirter Schwefelsäure.

3. Lösung von Kaliumpermanganat[1]). Man löst 0,320—0,340 g krystallisirtes, käufliches Kaliumpermanganat in 1 Liter reinen destillirten Wassers. Da 316 Gewichtstheile Kaliumpermanganat 80 Gewichtstheilen Sauerstoff entsprechen (s. oben), so könnte man durch Auflösen von 0,316 g Kaliumpermanganat zu 1 Liter Wasser direkt eine titrirte Lösung erhalten. Wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung[2]) ist es jedoch nothwendig, den Titer der Kaliumpermanganatlösung nachträglich festzustellen, was vermittels einer titrirten Lösung von Oxalsäure geschieht.

[1]) Vgl. S. 94 ff.
[2]) Vgl. S. 95.

4. Oxalsäurelösung. Die Oxalsäure zerfällt bei Siedetemperatur durch nascirenden Sauerstoff sofort zu Kohlensäure und Wasser, und zwar verbraucht 1 Mol. Oxalsäure hierzu 1 Mol. Sauerstoff; die Zersetzung geschieht also nach folgender Gleichung:

$$(C_2O_4H_2 + 2H_2O) + O = 2CO_2 + 3H_2O.$$

Da nun das Molekulargewicht der Oxalsäure = 126, dasjenige des Sauerstoffs = 16 ist, so verbrauchen 126 g Oxalsäure 16 g Sauerstoff und 1 g Sauerstoff entspricht $\frac{126}{16} = 7{,}875$ g Oxalsäure. Wenn wir also 7,875 g Oxalsäure in 1 Liter Wasser lösen, so verbraucht 1 ccm dieser Lösung gerade 1 mg Sauerstoff. Man stellt sich aber eine 10mal schwächere Lösung dar und nimmt deshalb 0,7875 g Oxalsäure auf 1 Liter Wasser; 10 ccm dieser Lösung verbrauchen 1 mg Sauerstoff. Zur Herstellung dieser Lösung wird reinste, durch rasches Abkühlen einer heissen koncentrirten Lösung in dünnen Nadeln krystallisirte und bei gewöhnlicher Temperatur auf Filtrirpapier getrocknete Oxalsäure verwendet und dieselbe in reinstem destillirten Wasser gelöst.

Die Lösungen 3 und 4 sind in Flaschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Dunkeln aufzubewahren.

Titerstellung. Man hat nun zunächst den Titer der Kaliumpermanganatlösung mit Hülfe der Oxalsäurelösung festzustellen, was nach Kubel am besten bei Siedetemperatur und in saurer Lösung geschieht. In einen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt kommen 100 ccm reinstes destillirtes Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure. Man erhitzt nun zum Kochen, setzt aus einer Bürette mit Glashahn 2—3 ccm der zu titrirenden Kaliumpermanganatlösung hinzu, kocht nun 10 Minuten, giesst dann unter Umschütteln in die heisse Lösung 10 ccm der titrirten Oxalsäurelösung, wobei sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt, und titrirt nun mit dem Kaliumpermanganat (um die überschüssige Oxalsäure zu zersetzen) bis zum Auftreten einer ganz schwachen, aber bleibenden Rosafärbung, die man am besten erkennt, wenn der Kolben auf ein Blatt weissen Papiers gestellt wird. Wir haben dann im Ganzen so viel Kaliumpermanganat verwendet, als nothwendig ist, um 10 ccm Oxalsäurelösung in Kohlensäure und Wasser zu zerlegen; und da hierzu 1 mg Sauerstoff erforderlich ist, so liefert die zur Zersetzung von 10 ccm Oxalsäurelösung verbrauchte Menge von Kaliumpermanganat gerade 1 mg Sauerstoff. Hat man beispielsweise 9,5 ccm Kaliumpermanganat verbraucht, so liefert also 1 ccm dieser Lösung $\frac{1}{9{,}5} = 0{,}105$ mg Sauerstoff. — Der Titer der Kaliumpermanganatlösung ist in nicht zu kurzen Zeiträumen neu zu bestimmen.

Bei der Ausführung einer Wasseranalyse verfährt man nun in

ganz derselben Weise, wie bei der Fesstellung des Titers der Kaliumpermanganatlösung. Nur muss man sehr darauf achten, dass die durch Zusatz der ersten 3—4 ccm Kaliumpermanganat roth gefärbte Flüssigkeit während des 10 Minuten langen Kochens auch wirklich roth und klar bleibt. Entfärbt sie sich, so ist zu wenig Chamäleon hinzugesetzt worden, und man lässt dann noch 2—3 ccm desselben einlaufen. Mehr als 6—7 ccm Kaliumpermanganatlösung dürfen hierbei im Ganzen nicht verbraucht werden, weil sich sonst die Beziehungen zwischen Schwefelsäureüberschuss und Kaliumpermanganat derart ändern, dass Braunstein unlöslich ausfällt. Um dies zu verhüten, müsste man auch wieder mehr Schwefelsäure zusetzen. Es empfiehlt sich aber, wenn während des Kochens die Flüssigkeit missfarbig und durch schwarze Flocken (Manganhyperoxyd) getrübt wird, was bei stark verunreinigten Wässern vorkommt, statt weiteren Zusatzes von Schwefelsäure eine zweite Bestimmung mit verdünntem Wasser vorzunehmen. Je nach Umständen verwendet man nun 50, 20, 10 (oder noch weniger) ccm des zu untersuchenden Wassers und füllt mit reinstem destillirten Wasser auf 100 ccm auf. Sollte nach dem Zusatze von Oxalsäurelösung auch beim Umschütteln nicht volle Entfärbung auftreten, so giebt man noch weitere 5 ccm der Schwefelsäure zu. Niemals darf man sich mit einem Versuche begnügen, sondern mache immer Kontrolbestimmungen.

Bei der Berechnung der Oxydirbarkeit des Wassers wird die ganze für die betreffende Probe verbrauchte Kaliumpermanganatmenge (also die vor dem Kochen zugegebene und die zum Rücktitriren verwendete) in Rechnung gebracht. Man kann die Oxydirbarkeit des Wassers entweder durch die Anzahl der Milligramme Sauerstoff ausdrücken, welche zur Oxydation der organischen Substanzen in 1 Liter Wasser erforderlich waren, oder aber durch die Anzahl der hierzu verbrauchten Milligramme Kaliumpermanganat.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugefügten ccm Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm der titrirten Oxalsäurelösung benöthigten ccm Chamäleonlösung, d. h. den Titer der letzteren ab. Die Differenz entspricht der Menge der zur Oxydirung der organischen Substanz verbrauchten Kaliumpermanganatlösung. Hatte man beispielsweise 12,5 ccm Chamäleonlösung im Ganzen verbraucht, während der Titer derselben auf 9,5 eingestellt war, so sind 12,5 — 9,5 = 3 ccm zur Oxydation der organischen Stoffe im Wasser verwendet worden. Und da 9,5 ccm Kaliumpermanganatlösung 1 mg Sauerstoff entsprechen, so hatte die Oxydation der organischen Verbindungen in der zur Untersuchung verwendeten Quantität Wasser $\frac{3,5}{9,5} = 0,368$ mg Sauerstoff erfordert. Hatte man zur Untersuchung 100 ccm Wasser ge-

nommen, so würde man also für einen Liter des letzteren $10 \cdot 0{,}368 = 3{,}68$ mg Sauerstoff brauchen. Hatte man das zu untersuchende Wasser verdünnt, so muss der Grad der Verdünnung entsprechend in Rechnung gezogen werden.

Um zu erfahren, wieviel Kaliumpermanganat in dem angezogenen Beispiele zur Oxydation der organischen Substanzen in 1 Liter Wasser erforderlich waren, braucht man nur die berechnete Sauerstoffmenge mit 3,95 zu multipliciren. Wir bekämen also in dem gegebenen Falle $3{,}68 \cdot 3{,}95 = 14{,}536$ mg Kaliumpermanganat.

Das soeben beschriebene Verfahren giebt, wenn man bei Ausführung desselben die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält, konstante, unter sich vergleichbare Zahlen, wogegen veränderte Bedingungen zu abweichenden Werthen führen. Doch muss man sich hüten, zu glauben, dass einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat immer ein- und derselbe Gehalt des Wassers an organischen Stoffen entspreche, denn gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen bedürfen, je nach ihrem Charakter und ihrer Herkunft, zur vollständigen Mineralisirung verschiedener Mengen von Sauerstoff, also auch von Kaliumpermanganat; sogar bei gleichen Bedingungen verläuft die Mineralisirung der organischen Körper durch Kaliumpermanganat nicht gleichartig und erfolgt nicht immer vollständig. Tiemann[1]) hat gezeigt, dass z. B. Weinsäure bei 5 Minuten langem Kochen 75,06 Procente der theoretisch geforderten Kaliumpermanganatmenge braucht, dass bei Rohrzucker unter denselben Bedingungen nur 53,83 Proc., bei Leucin 10,8 Proc., bei Benzoësäure sogar nur 2,19 Proc. der theoretischen Menge gebraucht werden. In keinem der von Tiemann untersuchten Fälle kam die Mineralisirung der organischen Substanz durch Kaliumpermanganat ganz zu Ende. Immerhin wird unter natürlichen Verhältnissen eine starke Verunreinigung des Wassers sich dadurch zu erkennen geben, dass das betreffende Wasser relativ stark reducirend auf Kaliumpermanganat wirkt.

Von nicht zu unterschätzendem Einflusse auf das Endresultat ist auch die Dauer der Einwirkung des Kaliumpermanganates auf die organischen Verbindungen, und vor allem die Dauer des Kochens. Tiemann hat gefunden, dass bei zehn Minuten langem Kochen immer ein grösserer Procentsatz der theoretisch zur vollständigen Mineralisirung nöthigen Menge von Kaliumpermanganat verbraucht wird als bei nur fünf Minuten langem Kochen. Und diese Differenz dürfte natürlich um so grösser sein, je höher der Gehalt des Wassers an schwer oxydirbaren organischen Verbindungen ist. Es wäre deshalb, im Interesse der Ge-

[1]) Walter und Gärtner, l. c. S. 277. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1906.

nauigkeit, überhaupt wünschenswerth, dass statt nur fünf Minuten, wie dies noch vielfach geschieht, immer zehn Minuten lang gekocht würde.

Es ist nun selbstverständlich, dass die durch den Versuch ermittelten Mengen Kaliumpermanganat nur dann auf Rechnung der organischen Substanz gesetzt werden dürfen, wenn andere Verbindungen, welche, wie Eisenoxydulsalze, Nitrite und grössere Mengen von Ammoniaksalzen, Chamäleonlösung ebenfalls entfärben, in dem betreffenden Wasser nicht zugegen sind. Hierzu ist übrigens zu bemerken, dass natürliche Wässer, welche als Trink- oder Brauchwasser benutzt werden, mit Ausnahme von Grundwässern, nur selten Eisenverbindungen in beachtenswerthen Mengen enthalten und dass auch Wässer, welche durch Kohlensäure gelöstes Ferrokarbonat enthalten, nach kurzem Stehen an der Luft einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat geben, in welchen alles vorhandene Eisen übergeht, so dass also Ferroverbindungen, wenn man solche Wässer erst einige Zeit nach der Probeentnahme prüft, wohl nur in seltenen Fällen eine Korrektur der erhaltenen Resultate nothwendig machen.

Erheblichere Mengen von Nitriten sind nur in stark verunreinigten Wässern vorhanden. In solchen Fällen soll man, nach Kubel-Tiemann, neben der Titrirung der organischen Substanzen in eben derselben Weise und mit derselben Chamäleonlösung, nur ohne Erwärmen, eine Titrirung der salpetrigen Säure ausführen; man hat dann, um das Resultat der Titrirung der salpetrigen Säure korrigirend bei der Bestimmung der organischen Substanzen zu verwenden, einfach von der für 100 ccm Wasser bei der Bestimmung der organischen Substanzen verbrauchten Menge Kaliumpermanganat die für 100 ccm in der Kälte bei der Titrirung der Nitrite verbrauchte zu subtrahiren und aus der Differenz den von den organischen Substanzen verzehrten Sauerstoff zu berechnen[1]).

Was die Gegenwart von Ammoniak betrifft, so haben entsprechende Untersuchungen von Tiemann und Preusse gezeigt, dass erst verhältnissmässig grosse Ammoniakmengen, wie sie auch in stark verunreinigten Wässern nur äusserst selten vorkommen, einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben. Man kann also bei dem Verfahren von Kubel in der Regel vorhandene Ammoniakverbindungen bei der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers vernachlässigen.

[1]) Die Annahme, dass die Nitrite schon in der Kälte schnell auf Chamäleon einwirken, ist übrigens unrichtig, und es beruht hierauf die von Lunge der Nitritbestimmung gegebene Form (S. 305). Bei der stets sehr geringen Menge des im Wasser vorkommenden Nitrits wird man es am besten kolorimetrisch nach den unten beschriebenen Methoden bestimmen.

7. Ammoniak.

Das Ammoniak fehlt in den besseren Trinkwässern, ist aber überall da vorhanden wo das Wasser mit einem Boden in Berührung gekommen ist, der Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger organischer Substanzen in sich aufgenommen hat. Man muss übrigens in der Beurtheilung eines Wassers, in welchem Spuren von Ammoniak gefunden werden, sehr vorsichtig sein, da bei der ungemeinen Verbreitung des Ammoniaks in der Luft der Laboratorien eine Verunreinigung der Gefässe und Flüssigkeiten mit demselben sehr leicht möglich ist.

Für den qualitativen Nachweis des Ammoniaks besitzen wir ein äusserst empfindliches Reagens in der von J. Nessler zuerst empfohlenen Quecksilberkaliumjodidlösung, einer Auflösung der Doppelverbindung von Jodquecksilber und Jodkalium (HgK_2J_4) in Kalilauge.

Das Nessler'sche Reagens wird nach Hadow[1]) in folgender Weise bereitet: 50 g KJ werden in etwa 50 ccm heissen destillirten Wassers gelöst und mit einer koncentrirten heissen Sublimatlösung in solcher Menge versetzt, bis eben ein beim Umschütteln bleibender rother Niederschlag von HgJ_2 entsteht (es sind hierzu 20—25 g Quecksilberchlorid erforderlich). Man filtrirt, vermischt mit einer Auflösung von 150 g KOH in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch etwa 4 ccm Sublimatlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und dekantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen, nicht zu grossen Flaschen aufbewahrt werden.

Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 50 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Cylinder von farblosem Glase mit $^1/_2$ ccm Nessler'schem Reagens und beobachtet nun die Färbung der Flüssigkeit, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes weisses Papier sieht. Wenn das Wasser ursprünglich farblos war, wird nun bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Ammoniak (weniger als 0,05 mg im Liter) ein gelber, event. gelbrother Farbton zu sehen sein, während bei etwas grösseren Mengen ein gelbrother Niederschlag von Diquecksilberammoniumjodid ($JNHg_2 + H_2O$) entsteht. — Da nun aber die in natürlichen Wässern häufig in bedeutenden Quantitäten vorkommenden Salze des Calciums und Magnesiums mit der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung Niederschläge von Calcium- und Magnesiumkarbonat geben, welche die Beobachtung beeinträchtigen können, weil sie die fein suspendirten gelben Partikelchen mit zu Boden reissen, so müssen vor der Probe auf Ammoniak die Erdalkalimetallsalze durch Zu-

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie. 4, S. 459.

satz kleiner Mengen von Natriumkarbonat (1 : 3) und (zur Vervollständigung der Fällung von Magnesiasalzen) von Natronlauge (1 : 4) als unlösliche Karbonate ausgefällt werden. Diese Reagentien dürfen natürlich kein Ammoniak enthalten. Auf 50 ccm Wasser genügt ein Zusatz von $^1/_2$ ccm Sodalösung und $^1/_4$ ccm Natronlauge.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks bedient man sich in Anbetracht der geringen Mengen desselben, welche sogar in nicht ideal reinen Trinkwässern enthalten sind, am besten der kolorimetrischen Methode, wie sie von Frankland und Armstrong[1]) angegeben wurde. Das Princip dieses Verfahrens besteht darin, dass wir die Intensität der Färbung, welche in 100 ccm des zu untersuchenden Wassers nach Zusatz einer bestimmten Menge des Nessler'schen Reagens entsteht, mit demjenigen Farbenton vergleichen, der durch dieselbe Quantität des Reagens in destillirtem Wasser hervorgerufen wird, dem verschiedene Mengen einer sehr verdünnten Chlorammoniumlösung von bekannter Koncentration zugesetzt sind. Eine Hauptbedingung für das Gelingen dieser Bestimmung ist, dass durch Nessler's Reagens in der zu prüfenden Flüssigkeit nur eine Färbung, nicht aber eine Trübung, oder gar eine Fällung hervorgerufen werde. Dies trifft zu, und sind einzelne Farbentöne am besten zu erkennen, wenn der Ammoniakgehalt des zu untersuchenden Wassers zwischen 0,05 und 1,0 mg auf 1 Liter Wasser schwankt; enthält das letztere mehr als 1 mg Ammoniak im Liter, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Nessler's Reagens so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann. In diesem Falle muss das Wasser zum Zwecke der Bestimmung entsprechend verdünnt werden.

Zur Herstellung der titrirten Chlorammoniumlösung benutzt man reinen, über Schwefelsäure getrockneten Salmiak. Man bereitet sich in erster Linie eine Lösung, welche in 1 ccm gerade 1 mg Ammoniak enthält. Da das Molekulargewicht des Chlorammoniums (NH_4Cl) = 53,5, dasjenige des Ammoniaks (NH_3) = 17 ist, so entsprechen $\frac{53,5}{17} = 3,147$ Gewichtstheile Salmiak 1 Gewichtstheil Ammoniak, und wenn man also 3,147 g Chlorammonium in 1 Liter destillirten Wassers löst, so enthält 1 ccm der Lösung 1 mg Ammoniak. Hieraus stellt man sich nun eine Lösung von passender (20 facher) Verdünnung dar, indem man 50 ccm auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm entspricht dann 0,05 mg NH_3.

Zur Ausführung der Bestimmung nimmt man 300 ccm des zu

[1]) Journ. of the chemical Soc. Ser. 2, **6**, 77. — Chem. News **17**, 247.

prüfenden Wassers und versetzt dieselben in einem hohen und engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Sodalösung und 1 ccm Natriumhydratlösung, schüttelt gut durch und lässt die ausgefällten Karbonate der Erdalkalien sich absetzen. Der anfangs voluminöse Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch und bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden des Cylinders: einzelne Flocken, die an den Wandungen des Cylinders hängen geblieben sind, werden durch gelindes Rütteln ebenfalls zum Absetzen gebracht.

Man nimmt nun 3—4 hohe und enge Cylinder aus farblosem Glase mit dünnem Boden (ohne Fuss) und von ganz gleichem Durchmesser, beschickt dieselben mit je 100 ccm ammoniakfreiem destillirten Wasser, das in den Cylindern eine 18—20 cm hohe Schicht einnehmen muss, giebt den einzelnen Gläsern einen gemessenen, in gewissen Intervallen wachsenden Zusatz (0,2 bis 1,0 ccm) der verdünnten Salmiaklösung und tröpfelt dann in jeden Cylinder 1 ccm des Nessler'schen Reagens: man erhält hierbei, je nach dem Ammoniakzusatz, in den verschiedenen Gläsern eine ungleiche Intensität der Gelbfärbung der Flüssigkeit. Parallel damit beschickt man nun einen ganz gleichen Cylinder mit 100 ccm des zu untersuchenden, von den Salzen der Erdalkalien befreiten Wassers und vermischt ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung. Alle Cylinder werden sodann in einer Reihe auf untergelegtes weisses Papier gestellt (am besten in einem besonders hierzu hergerichteten Gestelle) und nach Ablauf von 5 Minuten der im zu untersuchenden Wasser aufgetretene Farbenton mit den Färbungen der übrigen Cylinder verglichen. Fällt die Nüance mit einem der Vergleichscylinder zusammen, so ist auch der Ammoniakgehalt des zu prüfenden Wassers gleich demjenigen des Vergleichscylinders; fällt dagegen die Nüance zwischen die zweier Vergleichsproben, so entspricht sie einem Ammoniakgehalt, welcher zwischen demjenigen dieser beiden Vergleichsproben gelegen ist und kann eventuell noch genauer durch einen zweiten Versuch, der in gleicher Weise wie der erste, aber mit anderen Quantitäten von Salmiaklösung anzustellen ist, bestimmt werden. Ein Zusatz neuer Mengen der Salmiaklösung zu einer Vergleichsflüssigkeit, die schon Nessler'sches Reagens enthält, darf nicht stattfinden, weil sonst eine Trübung entsteht. Zur Beurtheilung des Farbentones sieht man auch hier, wie beim qualitativen Nachweis des Ammoniaks, von oben durch die Flüssigkeitsschicht hindurch. Eine wesentliche Aenderung des Farbentones tritt bei geringem Ammoniakgehalt der Flüssigkeit während mehrerer Stunden nicht ein; ein- und dieselben Vergleichscylinder können also bei mehreren, bald nacheinander vorzunehmenden Bestimmungen dienen. . . . .

Die Berechnung der Untersuchungsresultate ist höchst einfach. Nehmen wir an, der Cylinder mit dem zu prüfenden Wasser habe den nämlichen Farbenton gezeigt, wie derjenige Vergleichscylinder, dem 0,5 ccm der verdünnten Salmiaklösung zugesetzt worden sind. Diese 0,5 ccm Salmiaklösung entsprechen 0,025 mg Ammoniak; 100 ccm des zu prüfenden Wassers enthalten also 0,025 mg und 1 Liter = 0,25 mg Ammoniak. Hat eine Verdünnung des zu untersuchenden Wassers stattgefunden, so muss dieselbe entsprechend in Rechnung gebracht werden. — Kontrolversuche haben gezeigt, dass das kolorimetrische Verfahren, namentlich bei sehr geringem Ammoniakgehalte des Wassers, hinreichend genaue Resultate giebt.

Sehr geeignet zur Bestimmung kleinster Quantitäten von Ammoniak in Trinkwässern ist auch die Methode von Miller[1]), bei welcher das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumkarbonat versetzten (verdünnten oder unverdünnten) Wassers isolirt und im Destillat, auf vergleichend kolorimetrischem Wege, mit Hülfe des Nessler'schen Reagens bestimmt wird. Bei diesem Verfahren ist auf die Reinheit der anzuwendenden Gefässe besonders Acht zu geben. Das zu untersuchende Wasser muss die Retorte zu mindestens zwei Dritttheilen anfüllen, und das Wasser darf nicht weiter, als bis zu zwei Fünftheilen seines ursprünglichen Volumens abdestillirt werden. Auf diese Weise kann jede äussere Verunreinigung mit Ammoniak und jede Neubildung desselben (durch Destilliren luft- bezw. stickstoffhaltigen Wassers) vermieden werden.

Wo es sich um grössere Mengen von Ammoniak handelt, wie sie in Trink- und Brauchwässern schwerlich jemals vorkommen, kann man sich der von Fleck[2]) angegebenen Methode bedienen, welche darauf beruht, dass der in ammoniakhaltigem Wasser durch Zusatz alkalischer Quecksilberkaliumjodidlösung entstehende Niederschlag von Diquecksilberammoniumjodid ($JNHg_2 + H_2O$) mit Hülfe von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt wird.

Ebenfalls nur bei der Untersuchung stark ammoniakhaltiger Wässer kommt die alkalimetrische Bestimmung des unter Zusatz von Natriumkarbonat abdestillirten Ammoniaks oder die Ueberführung des durch Destillation isolirten Ammoniaks in Platinsalmiak mit darauf folgendem Glühen und Wägen des hierbei erhaltenen metallischen Platins zur Anwendung[3]).

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 2. S. **3**, 117. — Zeitschr. für analyt. Chemie 1865, 459.

[2]) Zweiter Bericht der chemischen Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. S. 5.

[3]) Siehe hierüber die 4. Aufl. von Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 1895, S. 125 ff.

8. Albuminoidammoniak.

Die weiter oben angegebene Methode der Bestimmung der organischen Substanzen giebt die Menge der letzteren im Allgemeinen an, ohne dass man über ihren Charakter eine Aufklärung erhielte. Diesem Zwecke dient das schon im Jahre 1867 von Wanklyn, Chapman und Smith[1]) angegebene Verfahren, welches gestattet, einen Ausdruck speciell für die stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu finden. Es handelt sich hierbei wohlverstanden nicht darum, die absolute Menge der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu bestimmen, — einen solchen Rückschluss erlaubt das Verfahren von Wanklyn und Chapman nicht, — aber die hierbei gewonnenen Resultate können gar wohl als Index für die stickstoffhaltigen organischen Substanzen dienen. Die Methode beruht darauf, dass aus diesen Verbindungen unter der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung ein von ihrer Natur abhängiger, mehr oder weniger bedeutender Procentsatz des Stickstoffs in der Form von Ammoniak abgespalten wird.

Man verbindet die Bestimmung des albuminoiden Ammoniaks zweckmässig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen fertig gebildeten (anorganischen) Ammoniaks durch Destillation nach Miller (siehe oben). Man braucht hierzu folgende Probeflüssigkeiten und Reagentien:

1. Destillirtes, absolut ammoniakfreies Wasser (Brunnenwasser wird nach Trommsdorff mit einer kleinen Menge von zweifachschwefelsaurem Kali destillirt und die zuerst übergehenden Antheile beseitigt).

2. Nessler'sches Reagens (s. oben).

3. Alkalische Kaliummanganatlösung: 200 g reines, käufliches Kaliumhydrat und 8 g käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat werden in 1 Liter destillirten Wassers gelöst, die Lösung in eine grosse Retorte gebracht und möglichst rasch 200—250 ccm Wasser daraus abdestillirt. Etwa vorhandene Spuren von Ammoniak oder stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden dadurch ausgetrieben bezw. zerstört. Man lässt nun die koncentrirte Flüssigkeit an einem ammoniakfreien Orte erkalten, füllt mit ammoniakfreiem destillirten Wasser zu 1 Liter auf und bewahrt die Lösung in Flaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln auf.

4. Frisch geglühtes, festes Natriumkarbonat.

---

[1]) J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers. (Deutsch von H. Borckert. 1893.)

5. Verdünnte Chlorammoniumlösung von bestimmtem Gehalt (s. oben).

Zur Ausführung der Bestimmuug wird eine etwas über 1 Liter fassende tubulirte Retorte, deren Tubus mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschliessbar ist, derart mit einem Kühler verbunden, dass der Retortenhals etwas schräg nach aufwärts, der Kühler aber schräg nach abwärts gerichtet ist. Hierdurch wird ein etwaiges Uebersprítzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Die Verbindung zwischen Retorte und Kühler darf nur durch Einstecken des Schnabels der Retorte in das oben erweiterte Ende des Kühlrohrs geschehen, nicht durch einen Kork oder gar durch Kautschuk, was grobe Fehler in der Ammoniakbestimmung verursachen würde, da jene Substanzen selbst minimale Mengen NH_3 abgeben, die hier schon sehr in Betracht fallen. Man lässt nun 400 ccm des zu prüfenden Wassers durch den Tubus in die Retorte fliessen. Sollte das Wasser saure Beschaffenheit haben, so müsste ihm etwas Natriumkarbonat (No. 4 der Reagentien) zugesetzt werden, um das präformirte Ammoniak frei zu machen. Für gewöhnlich ist ein solcher Zusatz nicht nöthig, da die Trink- und Brauchwässer in der Regel kohlensaure alkalische Erden enthalten. Man destillirt nun so schnell als möglich, indem man die Retorte direkt (anfangs vorsichtig), oder über einem passenden Babo'schen Blech mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Das Destillat wird in 4 Fraktionen von 50 zu 50 ccm in engen Cylindern aus farblosem Glase (s. oben) aufgefangen und, sobald der vierte Cylinder vollgelaufen ist, die Destillation für einige Augenblicke unterbrochen. Die 4 Cylinder enthalten die gesammte Menge fertiggebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuche angewandten 500 ccm Wasser vorhanden war; dasselbe kann nach dem oben beschriebenen kolorimetrischen Verfahren mit Nessler'schem Reagens bestimmt werden.

Man lässt nun völlig erkalten, entfernt von der Retorte den Glasstöpsel und giesst unter gelindem Umschütteln der Retorte durch einen sorgfältig gereinigten Glastrichter 50 ccm der stark alkalischen Kaliumpermanganatlösung in die Flüssigkeit. Hierauf schliesst man die Retorte wieder, setzt die Destillation fort und fängt je 50 ccm in 3 Glascylindern auf. Dieses Destillat enthält nun das aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildete Ammoniak, das ebenfalls kolorimetrisch mit Hülfe von Nessler's Reagens bestimmt wird.

Preusse und Tiemann[1]) haben experimentell den Procentsatz des Stickstoffs verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen, welcher bei dem Verfahren von Wanklyn und Chapman in der Form von

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **12**, S. 1922.

Ammoniak abgespalten wird, bestimmt und hierbei Schwankungen von 31—100 Proc. erhalten. Eserskji[1]) erhielt bei Kontrolbestimmungen mit Eiweissstoffen 67—85 Proc., im Mittel 76,5 Proc. der theoretischen Stickstoffmenge in der Form von Ammoniak. Die bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Wässer mittels dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich also nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten stickstoffhaltigen Körper verhalten, wenn in den verschiedenen Wässern gleichartige Gemische organischer Substanzen zugegen sind.

9. Salpetrige Säure.

Bei der Analyse von Trink- und Brauchwässern kommt man selten in den Fall, die salpetrige Säure quantitativ zu bestimmen. Ein wirklich reines Wasser soll gar keine salpetrige Säure enthalten, und wenn in einem Wasser mehr als Spuren derselben vorhanden sind, so hat dasselbe gewöhnlich auch noch andere Eigenschaften, welche auf eine vor sich gegangene Verunreinigung hindeuten und das Wasser, wenigstens zum Trinken, nicht geeignet erscheinen lassen.

Der qualitative Nachweis der salpetrigen Säure kann dadurch geschehen, dass man etwa 50 ccm Wasser in einen Cylinder von farblosem Glase giebt, mit 1 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 3) ansäuert und in die Mischung 1 ccm reiner Jodzinkstärkelösung fliessen lässt. Bei Gegenwart von salpetriger Säure, welche das Jod freimacht, entsteht eine um so tiefere Blaufärbung der Flüssigkeit, je grösser die vorhandene Menge der salpetrigen Säure ist.

$$ZnJ_2 + 2\,KNO_2 + 2\,H_2SO_4 = J_2 + ZnSO_4 + K_2SO_4 + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Die Einwirkung direkten Sonnenlichtes ist hierbei zu vermeiden; auch ist die Reaktion nur dann maassgebend, wenn die Blaufärbung sofort oder längstens nach 5 Minuten eintritt. Es ist zweckmässig, den Cylinder auf eine weisse Unterlage zu stellen und von oben in denselben hinein zu schauen. Die Reaktion ist ungemein empfindlich: 0,1—0,4 mg salpetrige Säure in 1 l Wasser rufen schon eine deutliche Blaufärbung hervor; grössere Quantitäten geben eine so starke Färbung, dass eine Flüssigkeitsschicht von 16—18 cm Höhe nach einigen Minuten undurchsichtig wird. — Die Gegenwart grösserer Mengen organischer Substanzen kann die Reaktion sehr kleiner Quantitäten gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure auf Zinkjodidstärkelösung verhindern oder wenigstens erheblich abschwächen. Dagegen findet nach den Untersuchungen von Preusse und Tiemann die von Kämmerer[2]) befürchtete Reduktion

[1]) Die gebräuchlichsten Verfahren zur Beurtheilung der Verunreinigung des Wassers. Inaug.-Diss. (russ.) 1876.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. **12**, 377.

der Nitrate bei Anwesenheit von Schwefelsäure und organischen Substanzen nicht statt. — Wenn Eisenoxydverbindungen im Wasser enthalten sind, ist die Methode unbrauchbar, weil Jod aus Lösungen der Metalljodide durch Ferrisalze in Freiheit gesetzt wird, so dass Jodzinkstärkelösung in solchen Wässern eine Bläuung hervorrufen kann, welche nicht von der Gegenwart salpetriger Säure herrührt.

Zur Bereitung der Jodzinkstärkelösung werden 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit etwas Wasser verrieben und nach und nach zu einer siedenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 ccm dest. Wasser eingetragen; man kocht dann unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist; sodann wird mit dest. Wasser verdünnt, 2 g Zinkjodid hinzugesetzt, zum Liter aufgefüllt und filtrirt. Das Reagens ist in einer gut schliessenden Flasche im Dunkeln aufzubewahren.

Von Tiemann und Preusse wurde die von Griess[1]) entdeckte Eigenschaft der salpetrigen Säure, Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) in Triamidoazobenzol, einen Körper von lebhaft gelber Farbe (Bismarckbraun), umzuwandeln, zum qualitativen Nachweis (und zur quantitativen Bestimmung) dieser Säure im Wasser benutzt. Die Reaktion ist ungemein scharf; für ein geübtes Auge ist noch die Färbung erkenntlich, welche durch die Gegenwart von 0,03 mg N_2O_3 in einem an und für sich farblosen Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa 10 Minuten hervorgerufen wird. — Das Reagens wird auf die Weise bereitet, dass man 5 g reines Metaphenylendiamin in etwas dest. Wasser löst, sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlichen sauren Reaktion hinzugiebt und sodann mit dest. Wasser zu 1 l auffüllt. Sollte die Lösung gefärbt erscheinen, so wäre sie mit ausgeglühter Thierkohle unter Erwärmen zu entfärben. Sie kann in einem gut verschlossenen Gefäss monatelang zum Gebrauch aufbewahrt werden.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Cylinder von farblosem Glase mit 1 ccm 30procentiger Schwefelsäure angesäuert und sodann mit 1 ccm der obigen Lösung versetzt. Je nach dem geringeren oder höheren Gehalt an salpetriger Säure entsteht eine gelbliche, goldgelbe oder gelbbraune Färbung:

$$2\,C_6H_4\,(NH_2)_2 + NO_2H = NH_2 . C_6H_4 . N : N . C_6H_3\,(NH_2)_2 + 2\,H_2O.$$

Die Gegenwart organischer Stoffe beeinträchtigt den Verlauf der Reaktion nicht. Gegen Ferriverbindungen sind wässrige Lösungen von

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **11**, (1878) S. 624.

Metaphenylendiamin sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt; doch macht überschüssige Schwefelsäure die Lösung von Metaphenylendiamin bedeutend indifferenter, so dass, wenn man in der oben angegebenen Weise verfährt, die eintretende Reaktion der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbin dungen nicht wesentlich beeinflusst wird. Im Allgemeinen scheint also diese Methode des Nachweises von salpetriger Säure von Fehlerquellen freier zu sein als diejenige mit Jodzinkstärke. Immerhin muss erwähnt werden, dass beim letzteren Verfahren geringe Färbungen der natürlichen Wässer weniger störend wirken als bei Anwendung des Metaphenylendiamin.

Eine spätere, ebenfalls von Griess[1]) angegebene, aber von Ilosvay[2]), bezw. von Lunge[3]) modificirte Methode, die Gegenwart von salpetriger Säure nachzuweisen, beruht darauf, dass in einer essigsauren Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung bei Gegenwart minimaler Mengen von salpetriger Säure in kurzer Zeit eine deutliche Rothfärbung eintritt; dieselbe wird dadurch bewirkt, dass die salpetrige Säure die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung überführt, welche sich dann mit dem Naphtylamin zu einem rothgelben Farbstoff verbindet.

Zur Darstellung des Reagens löst man einerseits 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure (30 Proc.), während man andrerseits 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser kocht, die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand abgiesst, sie mit 150 g verdünnter Essigsäure versetzt und dann beide Lösungen zusammengiesst. Das Reagens wird in kleinen, gut verschlossenen Fläschchen aufbewahrt, deren Stopfen mit einer Schicht geschmolzenen Paraffins überzogen werden.

Behufs Prüfung des Wassers auf salpetrige Säure, nach diesem Verfahren, werden 20 ccm Wasser mit 2—3 ccm des Reagens vermischt und auf 70—80° erwärmt. Die Rothfärbung tritt bei einem Gehalt an salpetriger Säure von 0,001 mg in 1 l Wasser binnen 1 Minute ein. Der Versuch ist in vollgefüllten, verstöpselten Gefässen auszuführen, weil schon der Gehalt der Luft an salpetriger Säure den Eintritt einer von oben nach unten fortschreitenden Rothfärbung der Versuchsflüssigkeit bewirkt, wenn dieselbe längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung bleibt. Nach den von Tiemann angestellten Versuchen scheint ein Gehalt des Wassers an Salpetersäure, Ammoniak oder organischen Substanzen keinen bemerkbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion auszuüben.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **12**, S. 427.
[2]) Bulletin chim. **2**, p. 317.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 666.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure, die allerdings in Trinkwässern selten vorgenommen wird, geschieht auf kolorimetrischem Wege — entweder nach Trommsdorff[1]) mit Zinkjodidstärkelösung, oder nach Preusse und Tiemann[2]) mit Metaphenylendiamin[3]). Zur Ausführung bedarf man in beiden Fällen einer Lösung salpetrigsauren Kalis oder Natrons, welche im ccm 0,01 mg wasserfreie salpetrige Säure enthält. Früher stellte man sich das Natriumnitrit selber dar aus salpetrigsaurem Silber und Chlornatrium. Gegenwärtig ist dies jedoch nicht mehr nöthig, weil das käufliche reine Natriumnitrit 99 Proc. reines $NaNO_2$ und nur ca. 1 Proc. Verunreinigungen enthält und da für den vorliegenden Zweck der hierdurch hervorgerufene Fehler nicht in Betracht kommt. Wenn man also 1,815 g $NaNO_2$ in 1 l destill. Wasser löst, so wird jeder ccm der Lösung 1 mg N_2O_3 entsprechen. Diese Koncentration ist aber viel zu stark, und man verdünnt jedesmal vor dem Gebrauche 10 ccm derselben auf 1 l, so dass dann 100 ccm 1 mg N_2O_3 entsprechen. Die Lösung muss vor Tageslicht geschützt aufbewahrt werden.

Die Zubereitung der Zinkjodidstärkelösung siehe oben.

Ausführung. Zur Prüfung eines Wassers stellt man nun 4 bis 6 Cylinder aus farblosem Glase, mit dünnem Boden und ca. 2 cm innerem Durchmesser nebeneinander auf eine weisse Unterlage, füllt den ersten mit 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, die übrigen mit eben so viel dest. Wasser, welchem man 1, 2, 3, 4 etc. ccm der Natriumnitritlösung zusetzt. Sodann giebt man zu jeder Probe 1 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure und 2 ccm Zinkjodidstärkelösung und bewirkt in jedem Cylinder eine gleichmässige Mischung durch einmaliges Umrühren mit einem reinen Glasstabe. Man beobachtet nun die Schnelligkeit des Eintretens und die Intensität der Farbenreaktion, wobei man sich überzeugen kann, dass die Flüssigkeit im Cylinder mit dem grössten Gehalte an Nitrit sich am ehesten und am stärksten bläut. Die Reaktion wird als beendigt angesehen, wenn die Bläuung im Cylinder mit 1 ccm Nitritlösung während 5 Minuten nicht weiter zunimmt. Ist die Bläuung im zu untersuchenden Wasser schwächer als im Cylinder mit 1 ccm Nitritlösung, so müssen neue Proben mit 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 ccm angesetzt werden; fällt die Intensität der Reaktion im zu prüfenden Wasser zwischen die Cylinder mit 1 und 2 ccm Nitritlösung, so werden neue Proben mit 1,2, 1,4, 1,6 und 1,8 ccm angesetzt u. s. w.; übertrifft

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1869, 8. Bd., S. 358 und 1870, 9. Bd., S. 168.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 11. Bd., S. 627.

[3]) Oder aber nach dem durch Lunge und Lwoff auf das modificirte Griess'sche Reagens basirten Verfahren, welches S. 321 ff. genau beschrieben ist.

aber die Reaktion im zu untersuchenden Wasser an Stärke diejenige im Cylinder mit 4 ccm Nitritlösung, so ist das Wasser mit nitritfreiem dest. Wasser entsprechend zu verdünnen und weiter zu prüfen, bis man in einem der Vergleichscylinder dieselbe Farbenreaktion (und in derselben Zeit) erhält, wie im zu untersuchenden Wasser. Die Berechnung ist nun einfach: Gesetzt, der entsprechende Vergleichscylinder enthalte 1,6 ccm der Natriumnitritlösung; da 1 ccm derselben = 0,01 mg N_2O_3, so sind 1,6 ccm = 0,016 mg N_2O_3; 100 ccm des zu prüfenden Wassers enthalten folglich 0,016 mg N_2O_3, und 1 l Wasser enthält 0,16 mg; hatte man das zu untersuchende Wasser verdünnt, so muss der Verdünnungskoëfficient in Rechnung gebracht werden. Es ist auch zu bemerken, dass man Einwirkung direkten Sonnenlichtes beim Versuche zu vermeiden hat.

In gleicher Weise wird verfahren, wenn man, wie es bei eisenhaltigen Wässern nothwendig ist, nach den Angaben von Preusse und Tiemann das Metaphenylendiamin verwendet, denn es handelt sich ja auch hier darum, durch eine Vergleichung der Farbentöne an sich und der Schnelligkeit, mit welcher eine gewisse Intensität der Gelbfärbung eintritt, zu einer quantitativen Schätzung des Gehaltes an salpetriger Säure im Wasser zu gelangen. Zu berücksichtigen ist, dass bei Wiederholungen des Versuches mit anderen Quantitäten von Natriumnitrit in den Vergleichscylindern stets auch eine neue Probe des zu untersuchenden Wassers angesetzt werden muss, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure hervorgerufenen Färbung während längerer Zeit zunimmt, so dass ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in 2 verschiedenen Lösungen aus gleichen Farbenintensitäten nur dann gefolgert werden darf, wenn die Reaktion in beiden Lösungen zu nahezu derselben Zeit eingeleitet worden ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen 20—25 Minuten fort.

Ist das zu untersuchende Wasser nicht farblos, so muss es zuerst durch Fällen der Bikarbonate des Calciums und Magnesiums vermittelst Sodalösung und Natronlauge (s. Ammoniakbestimmung) entfärbt werden. Führt dieser Weg nicht zum Ziele, so ist das Verfahren mit Metaphenylendiamin nicht anwendbar.

Die beiden kolorimetrischen Methoden eignen sich besonders zur Bestimmung minimaler Quantitäten salpetriger Säure. Die Genauigkeit ist eine annähernde; auf Fehler von 6—8 Proc. auf Seite des Plus und Minus muss man sich gefasst machen. Zur Bestimmung grösserer Mengen von salpetriger Säure benutzt man besser die Methode von

Feldhaus-Kubel[1]), welche auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganatlösung beruht und nach Preusse und Tiemann hinreichend genaue Resultate giebt[2]).

10. Salpetersäure.

Da die Anwesenheit geringer Mengen von Salpetersäure im Trink- und Brauchwasser hygienisch indifferent ist, so hat der blos qualitative Nachweis derselben keinen besonderen Werth und kann nur zur Orientirung dienen. Im Allgemeinen muss, wenn es sich um die hygienische Beurtheilung des Wassers handelt, die quantitative Bestimmung der Salpetersäure verlangt werden.

Die Gegenwart von Salpetersäure im Wasser kann nur bei Abwesenheit salpetriger Säure mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, da die letztere die für Salpetersäure charakteristischen Reaktionen ebenfalls giebt[3]). Immerhin gelingt der qualitative Nachweis der Salpetersäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure bis zu einem gewissen Grade, wenn man durch nascirenden Wasserstoff die Nitrate zu Nitriten reducirt und die Gegenwart der letzteren mit der Jodstärkemethode zur Anschauung bringt. Man säuert das Wasser in einem Reagensglase oder Glascylinder mit einigen Tropfen reiner koncentrirter Schwefelsäure an, fügt eine geringe Menge von Zinkstaub (wenn man viel Zink nimmt, misslingt die Probe) und 1—3 ccm (je nach der zum Versuch verwendeten Wasserquantität) Jodzinkstärkelösung hinzu. Es vollzieht sich die Reaktion:

$$NO_3H + H_2SO_4 + Zn = NO_2H + ZnSO_4 + H_2O.$$

Aus Schwefelsäure und Zink entwickelt sich nascirender Wasserstoff, der die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt. Durch das unter dem Einflusse der letzteren freiwerdende Jod wird dann sofort oder nach Verlauf einiger Minuten die charakteristische Bläuung der Flüssigkeit hervorgerufen.

Tritt die Reaktion auch ohne Einwirkung von Zink ein, ist somit salpetrige Säure im Wasser vorhanden (s. oben), so versetzt man genau gleiche Proben des Wassers mit gleichen Mengen von Schwefelsäure und Jodzinkstärke, giebt aber nur zu einer Probe metallisches Zink und vergleicht dann die Intensität der Blaufärbung in beiden Proben. Färbt sich die Zink enthaltende Probe deutlich tiefer blau als die nicht mit

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1862, I, S. 426 und Journal f. prakt. Chemie 102, S. 229.

[2]) Vergl. S. 304.

[3]) Mit Ausnahme der Brucinreaktion, vergl. S. 318. G. L.

Zink versetzte, welche blos die salpetrige Säure anzeigt, so ist neben der letzteren auch Salpetersäure im untersuchten Wasser enthalten.

Nach Lehmann[1]) ist es genauer, die salpetrige Säure durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und einer Messerspitze reinen (salpetersäurefreien) Harnstoffs zu ca. 100 ccm Wasser zu zerstören:

$$2\,NO_2H + CO\,(NH_2)_2 = CO_2 + 2\,N_2 + 3\,H_2O.$$

Auf diese Weise verschwinden schon bei Zimmertemperatur und einstündigem Stehen auch die grössten Mengen von salpetriger Säure, die jemals im Trinkwasser vorkommen, ohne dass gleichzeitig anwesende sehr kleine Salpetersäuremengen im geringsten angegriffen werden.

Die folgenden Methoden, ausser der ersten, sind nur brauchbar, wenn gleichzeitig keine salpetrige Säure vorhanden ist.

a) Mit Brucin[2]). In ein kleines weisses Porzellanschälchen giebt man 1 ccm des zu prüfenden Wassers und ein Körnchen Brucin und fügt $^1/_2$ ccm koncentrirter reiner Schwefelsäure auf einmal hinzu. Bei Gegenwart von Nitraten entsteht eine Rosafärbung. Die Reaktion ist empfindlich. Man muss sich aber hüten, die bei Abwesenheit von Salpetersäure durch etwas Staub gelegentlich auftretende gelbliche oder bräunliche Färbung als die richtige Reaktion zu betrachten.

b) Mit Diphenylamin, $N(C_6H_5)_2H$. Bei dieser von Kopp[3]) angegebenen Reaktion verfährt man nach Sendtner folgendermaassen: Ein möglichst kleines Körnchen Diphenylamin wird in einem Reagensglase in 1 ccm koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst. Man beachte, dass die Lösung eine vollständige sei, und dann erst schichtet man das zu prüfende Wasser tropfenweise vorsichtig auf die Säure. Bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich nun zunächst an den Berührungsstellen beider Schichten ein blauer Ring, der sich bei gelindem Schütteln je nach dem Gehalte des Wassers an Salpetersäure intensiver nach unten verbreitet. Hat man zu viel Diphenylamin genommen, so dass die Lösung in Schwefelsäure einen röthlichen Stich annimmt, so misslingt die Reaktion auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Die Reaktion ist sehr empfindlich; doch will sie mit der grössten Sorgfalt ausgeführt sein, wenn sie nicht zu Täuschungen Veranlassung geben soll[4]).

c) Mit Indigolösung. Man versetzt etwa 20 ccm Wasser unter

[1]) Die Methoden der praktischen Hygiene. 1890, S. 209.

[2]) Brucin wirkt nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure, wie Lunge und Lwoff gegenüber den früheren Annahmen gezeigt haben, ist also auch bei Gegenwart von salpetriger Säure als Reagens für Salpetersäure brauchbar. Vergl. S. 318. G. L.

[3]) Ber. der deutsch. chemisch. Ges. 5. (1879), 427.

[4]) Vergl. die S. 316 beschriebene, sehr brauchbare Form dieser Reaktion. G. L.

fortwährendem Umschütteln schnell mit dem gleichen Volumen reiner koncentrirter Schwefelsäure und fügt aus einer Pipette sofort zur heissen Lösung tropfenweise sehr verdünnte Indigolösung (s. quantitative Bestimmung) hinzu. Wird die letztere eine Zeitlang gelb gefärbt, d. h. tritt erst nach Zusatz einer grösseren Indigomenge Blaufärbung ein, so ist Salpetersäure vorhanden, und zwar um so viel mehr, je mehr Indigolösung bis zum Eintreten der Blaufärbung verbraucht wurde. — Die Reaktion beruht darauf, dass Indigolösung durch Salpetersäure bei höheren Temperaturen (110—120° C.) entfärbt wird. Beim Vermischen des Wassers mit koncentrirter Schwefelsäure tritt diese Temperaturerhöhung von selbst ein.

d) Mit Pyrogallussäure. Dieselbe bietet nach Rosenfeld[1]) ein ganz vorzügliches Reagens auf kleine Mengen Salpetersäure. Man soll die Reaktion in einem unten spitz zulaufenden Reagirkelch ausführen; sie gelingt aber auch in einem Reagensglase. Man giesst in dieses Gefäss zunächst 3 ccm des zu prüfenden Wassers, dann auf einmal 5 ccm koncentrirte Schwefelsäure, zuletzt einen Tropfen einer 1procentigen wässerigen Lösung von Pyrogallussäure. Je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure färbt sich die obere Schicht sofort oder nach wenigen Minuten violett bis dunkelbraun. Nach 2 Minuten schüttelt man sanft um. Bei Gegenwart von 5 mg N_2O_5 im Liter tritt die Färbung nach einer Minute ein; bei 10 mg im Liter erfolgt sofort eine violette Färbung; bei Gegenwart von 15 mg im Liter färbt sich die Flüssigkeit braun. Wasser, welches sehr viel Salpetersäure enthält, muss entsprechend verdünnt werden. Wo beim Umschütteln die braune Färbung verschwindet, setzt man noch 1—2 Tropfen des Reagens hinzu. Selbst bei Anwesenheit von nur 1 mg N_2O_5 im Liter erfolgt noch eine Rosafärbung, und die letztere tritt auch mit dest. Wasser ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure enthält [Elsner[2])].

Bei jeder Prüfungsmethode auf Nitrite und Nitrate — dies soll ausdrücklich bemerkt werden — ist es eine Hauptsache, dass alle zur Untersuchung verwendeten Materialien vollständig frei von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind. Man wird daher immer gut thun, sich durch Vergleichsversuche mit absolut nitrit- und nitratfreiem Wasser von der Reinheit seiner Gefässe und Reagentien zu überzeugen.

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure existirt eine grosse Reihe von Methoden, die meistens entweder die Ueberführung der Salpetersäure in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammo-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. **29**, 661.

[2]) Die Praxis des Chemikers. 6. Aufl., 1895, S. 665.

niak, Stickoxyd) bezwecken, oder auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung schliessen lassen, welche sie auf oxydirbare Verbindungen, wie Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Chromoxyd, Indigo u. s. f. ausübt. Einen Ueberblick über die wichtigsten und bewährtesten Methoden der Salpetersäurebestimmung giebt Lunge auf S. 273 dieses Werkes, wo auch einige derselben eine nähere Besprechung finden (die Methode von Ulsch, die nitrometrische Methode von Lunge, das von Wagner verbesserte Verfahren von Schlösing-Grandeau und die zwei Glühmethoden — Chromat- und Quarzglühmethode).

Bei Wasseruntersuchungen für hygienische Zwecke kommen wesentlich in Betracht: 1. Die Methode von Marx-Trommsdorff, 2. die Methode von Schulze-Tiemann und 3. die Methode von Ulsch[1]).

a) Bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Eudiometer über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolumen erschlossen. Dieses Verfahren ist der allgemeinen Anwendbarkeit fähig und giebt in einigermaassen geübten Händen hinreichend genaue Resultate, wenn auch die erhaltenen Werthe gewöhnlich um ein Geringes zu niedrig ausfallen. Von organischen Beimengungen oder von den mineralischen Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in den zu untersuchenden Wässern enthalten sein können, wird die Methode von Schulze-Tiemann nicht beeinflusst. Gegen die zahlreichen, wenn auch nicht wesentlichen und das Princip nicht berührenden Modifikationen, welche von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden sind, macht Tiemann, auf Kontrolversuche gestützt, gewichtige Einwände und empfiehlt auch in neuerer Zeit wieder die Methode in derjenigen Form, in welcher sie von ihm ausführlich beschrieben worden ist[2]). Eine eingehende Schilderung des Verfahrens findet sich auch in diesem Werke, im Aufsatze des Dr. Hasselhoff über die Untersuchung der Abwässer.

b) Die Bestimmung der Salpetersäure durch Titriren mit Indigolösung nach Marx-Trommsdorff verdient hier, trotz der mit ihr verbundenen Fehlerquellen, hervorgehoben zu werden wegen ihrer raschen Ausführbarkeit, derenthalben dass sie in allen jenen Fällen empfohlen werden kann, wo eine annähernde Schätzung der in einem Wasser vorhandenen Salpetersäure für die hygienische Beurtheilung desselben ausreicht.

[1]) Wir bringen hier eine Beschreibung dieser Methode in ihrer Anwendung auf die Wasseranalyse, während die von Lunge geschilderte Böckmann'sche Modifikation wesentlich die chemisch-technische Analyse im Auge hat.

[2]) Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 4. Auflage, bearb. von Walter und Gärtner. 1895, S. 154.

Man braucht folgende Probeflüssigkeiten:

1. Verdünnte Indigolösung. Zur Darstellung derselben trägt man 1 Theil fein zerriebenes käufliches Indigotin unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 20 Theile reiner konc. Schwefelsäure ein. Um erhebliche Erwärmung zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Mischgefäss in kaltem Wasser zu kühlen, weil sonst ein Theil des Indigblaues zerstört wird. Es bildet sich vorwiegend Indigodisulfosäure neben etwas Indigomonosulfosäure. Man lässt 24 Stunden stehen; nach dieser Zeit ist die Umwandlung vollendet, und man giesst nun die blaue Flüssigkeit in die 40fache Menge dest. Wassers, mischt und filtrirt. Zum Versuch werden 200 ccm dieser koncentrirten Indigolösung auf 6 Liter verdünnt. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

2. Reinste (nitrit- und nitratfreie) konc. Schwefelsäure.

3. Eine Lösung von Kaliumnitrat, von der 1 ccm gerade 1 mg Salpetersäureanhydrid entspricht. Wenn wir 1,871 KNO_3 in 1 Liter Wasser lösen, so erhalten wir eine Lösung, von der 1 ccm = 1 mg N_2O_5. Es ist rathsam, 100 ccm dieser Lösung auf 1 Liter zu verdünnen, so dass dann 10 ccm der verdünnten Lösung 1 mg N_2O_5 entsprechen.

Titerstellung. Es muss nun zuerst der Titer der Indigolösung festgestellt werden. Zu diesem Zwecke giebt man 10 ccm der verdünnten Kaliumnitratlösung in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und verdünnt sie mit 15 ccm dest. Wasser. Zu dieser Mischung setzt man unter Umschwenken des Kölbchens rasch 25 ccm der Schwefelsäure[1]), die man vorher in einem Messcylinder abgemessen hat; es tritt hierbei eine Temperaturerhöhung auf etwa 120° C. ein. Man lässt nun sofort unter stetem Umschwenken des Kölbchens aus einer Glashahnbürette so lange Indigolösung zufliessen, bis der anfangs gelbe Farbenton des Kolbeninhaltes in ein dauerndes Grün übergeht. Gegen Ende des Versuchs, wenn man sieht, dass die unmittelbar nach dem Einfliessen der Indigolösung eintretende Grünfärbung immer langsamer dem gelben Farbenton weicht, lässt man die Indigolösung in kleineren Portionen, schliesslich tropfenweise zufliessen, um den Uebergang von Gelb in Grün nicht zu übersehen. Wenn der grüne Farbenton beim Umschwenken der Flüssigkeit anhält, wird die Anzahl der verbrauchten ccm Indigolösung notirt.

Dieser erste Versuch hat nur die Bedeutung einer Orientirung. Man lässt ihm einen zweiten folgen, bei welchem man sofort in einem Strahl, ohne sich mit Umschwenken des Kölbchens aufzuhalten, die ganze Menge Indigolösung hinzugiebt, welche beim ersten Versuch ge-

[1]) Es ist nicht nöthig, der Salpeterlösung die doppelte Menge Schwefelsäure zuzugeben (50 ccm), wie Trommsdorff verlangt hat, da die erforderliche Temperatur der Flüssigkeit auch durch 25 ccm Schwefelsäure erreicht wird.

braucht wurde; sodann schwenkt man um, bis die Flüssigkeit gelb geworden, und lässt nun tropfenweise noch so lange Indigolösung unter Umschwenken zufliessen, bis ein ganz schwach grünlicher Farbenton resultirt. Auf diese Weise gelingt es, so rasch zu arbeiten, dass die Temperatur des Gemisches während des Versuchs nicht unter 100° sinkt. Dieser zweite Versuch giebt dann genau diejenige Menge Indigolösung an, welche 1 mg N_2O_5 entspricht. Am besten ist es, wenn hierzu 8—10 ccm Indigolösung erforderlich sind (Sendtner), was auch der Fall ist, wenn man die letztere in der oben angegebenen Weise verdünnt.

Ausführung. Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nach der Methode von Trommsdorff wird in ganz gleicher Weise vorgenommen, wie die Feststellung des Titers der Indigolösung. Man benutzt zum ersten Versuche 25 ccm Wasser, setzt 25 ccm Schwefelsäure zu und lässt die Indigolösung unter stetem Umschwenken des Kölbchens in rasch aufeinanderfolgenden Tropfen zufliessen, bis der grünliche Farbenton erreicht ist. Beim zweiten Versuche lässt man dann sofort nahezu die Gesammtmenge der im ersten Versuche verbrauchten Indigolösung zufliessen und verfährt in der oben geschilderten Weise. Bei einiger Uebung wird der dritte Versuch mit dem zweiten übereinstimmen. Die Bestimmung muss deshalb einige Male wiederholt werden, weil man bei einem Wasser, dessen Gehalt an Salpetersäure unbekannt ist, das erste Mal nicht sehr rasch arbeiten kann und in Folge dessen die Temperatur der Flüssigkeit zu tief sinkt.

Die Berechnung der Versuchsresultate ist sehr einfach. Nehmen wir an, dass für 25 ccm des zu prüfenden Wassers 6 ccm Indigolösung verbraucht worden seien und dass der Titer der letzteren = 9 sei, d. h. dass 9 ccm Indigolösung = 1 mg N_2O_5 seien; in diesem Falle enthalten 25 ccm Wasser $\frac{6}{9} = 0{,}67$ mg N_2O_5, und in 1 Liter Wasser befinden sich $40 . 0{,}67 = 26{,}8$ mg N_2O_5.

Wenn das zu prüfende Wasser bedeutendere Mengen von Salpetersäure enthält, so dass in 25 ccm desselben mehr als 2 bis höchstens 2,5 mg N_2O_5 vorhanden sind, wenn man also beim ersten Versuch mehr als 20 ccm Indigolösung verbraucht hat, so muss man, im Interesse der Genauigkeit der Bestimmung, das Wasser entsprechend verdünnen und dann bei der Berechnung der Resultate den Verdünnungskoëfficienten berücksichtigen.

Die Methode von Marx-Trommsdorff gestattet die rascheste Bestimmung der Salpetersäure, giebt aber nur sehr annähernd richtige Werthe. Vieles kommt hierbei auf die Uebung und auf die Schnelligkeit im Arbeiten an. Von ungünstigem Einfluss ist die Anwesenheit bedeutenderer Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen, weil

dieselben, indem sie selbst durch die Salpetersäure oxydirt werden, einen Theil des Indigos der Oxydation entziehen. In diesem Falle soll man nach Trommsdorff die organischen Substanzen vorher durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernen. Man verfährt also zunächst so, wie bei der Bestimmung der organischen Substanzen (s. oben), mit anderen Worten, man nimmt die Salpetersäurebestimmung in dem Endprodukte vor, das bei Bestimmung der organischen Materie nach Kubel-Tiemann im Kolben bleibt: es wird zuerst die schwache Röthung, welche das Ende der Reaktion anzeigte, mit einem Tropfen Oxalsäure wieder weggenommen und sodann die erkaltete Flüssigkeit mit reinem dest. Wasser auf 150 ccm verdünnt; man verwendet hiervon dann je 25 ccm zur Titrirung mit Indigo.

Da auch die salpetrige Säure auf Indigolösung einwirkt, so ist das eben angedeutete Verfahren auch bei Gegenwart erheblicherer Mengen von Nitriten einzuhalten, oder aber es wären die Nitrite mit Harnstoff zu entfernen (S. 734).

Bei der von Mayrhofer[1]) angegebenen Modifikation der Methode von Marx-Trommsdorff braucht man eine Indigolösung, von welcher 5 ccm genügen, um 5 ccm Kaliumnitratlösung (0,0962 g in 1 Liter) in Gegenwart von 5 ccm konc. Schwefelsäure meergrün zu färben. Zur Bestimmung der Salpetersäure werden 5 ccm des zu prüfenden Wassers mit demselben Volumen konc. Schwefelsäure gemischt und dann titrirt, wie oben beschrieben. Mayrhofer hat auch eine empirische Tabelle aufgestellt, welche aus den verbrauchten Kubikcentimetern Indigolösung direkt die in einem Liter des untersuchten Wassers vorhandenen Milligramme Salpetersäure (HNO_3) ersehen lässt. Nach Kontrolversuchen von Tiemann erhält man die von Mayrhofer angegebenen Werthe nur bei äusserst peinlicher Beobachtung der von ihm vorgeschriebenen Versuchsbedingungen, was hauptsächlich davon herrührt, dass beim Vermischen geringer Mengen von Wasser und Schwefelsäure (je 5 ccm) die Temperatur der Flüssigkeit nicht diejenige Höhe erreicht, wie bei der Verwendung grösserer Quantitäten, und dass sie während des Versuches rasch auf 90—95° herabsinkt. Man darf also auf zuverlässige Resultate im Allgemeinen bei dem ursprünglichen Marx-Trommsdorff'schen Verfahren eher rechnen als bei der Modifikation von Mayrhofer.

c) Die Methode von Ulsch[2]) beruht auf der Reduktion der Salpetersäure durch Ferrum hydrogenio reductum und verdünnte Schwefelsäure, mit nachherigem Abdestilliren des Ammoniaks aus der durch Zusatz

[1]) Vereinbarungen bayr. Vertreter d. angew. Chemie. 1885, 248.

[2]) Zeitsch. f. analyt. Chemie **30**, 175; und **31**, 392. Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 241. Vgl. auch diesen Band S. 275 u. 773.

von Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit. — Die Reduktion der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung war früher fast stets mit metallischem Zink versucht worden. Nun entsteht aber bei Einwirkung von Zink auf die mit Schwefelsäure versetzte Lösung salpetersaurer Salze immer etwas freie salpetrige Säure, wodurch ein Stickstoffverlust fast unvermeidlich gemacht wird.

Nimmt man dagegen statt Zink metallisches Eisen, so findet eine Bildung von salpetriger Säure nicht statt, wovon man sich leicht durch Zugabe von Jodzinkstärkekleister zu der schwefelsauren Flüssigkeit überzeugen kann. Ueberhaupt ist anzunehmen, dass die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak durch Eisen und Schwefelsäure ganz unvermittelt, also ohne das Auftreten von Zwischenprodukten erfolgt, wenn die Koncentrationsverhältnisse der Lösungen nicht absichtlich ganz ungünstig gewählt werden. Ausserdem wird die beabsichtigte Reduktion durch das bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure entstehende schwefelsaure Eisenoxydul, welches starke reducirende Eigenschaften besitzt, entschieden begünstigt, während das bei der Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure entstehende schwefelsaure Zinkoxyd eine gegen oxydirende Einflüsse völlig indifferente Verbindung darstellt.

Man braucht zu diesem Verfahren folgende Lösungen: 1. eine verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. Wasser auf 1 Vol. konc. Schwefelsäure); 2. eine Natronlauge von 1,25 spec. Gew., die aus völlig stickstofffreiem Natriumhydrat bereitet werden muss; 3. eine $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure; bei geringen Mengen von Salpetersäure resp. Ammoniak empfiehlt es sich übrigens, eine $^1/_{20}$-normale Schwefelsäure zu verwenden; 4. eine $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normale Natronlauge.

Zur Ausführung des Versuchs werden 500 ccm bis 1 Liter des zu prüfenden Wassers (je nach dem durch eine Vorprüfung zu schätzenden Gehalte desselben an Salpetersäure) auf ca. 15 ccm eingedampft, diese unter sorgfältigem Nachspülen mit möglichst wenig heissem Wasser in einen nicht zu langhalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt gebracht, mit 5 g Ferrum reductum[1]) und hierauf mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Um die durch die sogleich erfolgende lebhafte Gasentwicklung zerstäubten Flüssigkeitsantheile zurückzuhalten, wird in die Halsöffnung des Kolbens der in Fig. 144 in ein Viertel der natürlichen Grösse dargestellte Apparat eingesetzt. Derselbe besteht aus einem gestreckt birnförmigen Glasgefäss, welches oben ein schräg aufwärts gebogenes Rohrstück von etwa 6 mm Weite trägt und unten in ein schräg

[1]) Vgl. über eine durch dieses Material leicht einzuführende Fehlerquelle S. 279.

abgeschliffenes, ebenso weites Rohr ausläuft; bei *A* befindet sich eine durch Zusammenfliessenlassen der Glasmasse hervorgebrachte Verdickung der Wandung, welche auf der Strecke von ungefähr 8 mm ein Lumen von höchstens 1 mm übrig lässt. Sofort bei Beginn der Gasentwicklung verschliesst man den Zersetzungskolben mit einem Gummistopfen, in dessen Bohrung die oben beschriebene Vorrichtung eingesetzt ist. Das birnförmige Gefäss wird nun durch das obere gebogene Rohr mit Hülfe der Spritzflasche etwa bis *B* mit Wasser gefüllt. Das entweichende Gas tritt in Blasen durch die ungefähr 8 cm hohe Wasserschicht *AB*, wobei aller Flüssigkeitsstaub und Salpetersäuredampf zurückgehalten wird. Man erhitzt mit schwacher Flamme so, dass der Kolbeninhalt nach etwa 5 Min. zum Sieden kommt, was man an dem Kleinerwerden der durch *A* tretenden Gasblasen und an dem eigenthümlichen Geräusch, welches durch die Kondensation der Dampfblasen verursacht wird, erkennt. Man entfernt nun die Flamme, worauf sich nach wenigen Augenblicken der Inhalt der Glasbirne in Folge des entstehenden Vakuums selbstthätig und rasch in den Kolben entleert. Hierauf wird von Neuem erhitzt, abermals Wasser in die Glasbirne gebracht und die Lösung etwa 3 Min. lang im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Löschen der Flamme lässt man dann wiederum das Wasser in der Birne sich in den Kolben entleeren, öffnet letzteren, giebt noch ca. 50 ccm dest. Wasser hinzu, übersättigt die saure Flüssigkeit mit 20—25 ccm Natronlauge, verbindet rasch den Kolben mit dem Destillirrohr und destillirt etwa die Hälfte der Flüssigkeit in die mit 25—30 ccm $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Schwefelsäure beschickte Vorlage ab. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in längstens 25—30 Minuten beendet.

Fig. 144.

Das Destillirrohr mit einem Kühlrohr zu umgeben, ist nicht nothwendig und ein Verlust an Ammoniak nicht zu befürchten, wenn nur genügend Schwefelsäure vorgelegt ist und das Zuleitungsrohr stets in dieselbe eintaucht.

Ein Uebers pritzen von Natronlauge wird wirksam durch einen zwischen Kolben und Destillationsrohr eingeschobenen birn- oder kugelförmigen Aufsatz von Glas vermieden; die durch dessen oberen Theil geführte Ableitungsröhre ist im Innern der Kugel so umgebogen, dass nur die Dämpfe aus der letzteren ins Destillationsrohr übergehen können.

Das Destillat wird durch Einstellen der Vorlage, die sich während der Destillation stark erwärmt, in kaltes Wasser gekühlt und der Ueber-

schuss an Säure unter Benutzung eines der für die Ammoniaktitration geeigneten Indikatoren (Phenolphtaleïnlösung ist ausgeschlossen) mit $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Natronlauge zurücktitrirt.

Da es fast unmöglich ist, die für die Reduktion nothwendigen Reagentien dauernd frei von Spuren von Ammoniak zu erhalten, so hat man sich von Zeit zu Zeit durch blinde Versuche über die Grösse des aus diesen Verunreinigungen entspringenden Fehlers Rechenschaft zu geben, bezw. das Ergebniss dieser Korrektionsversuche bei der Berechnung des Salpetersäuregehaltes jeweilen in Abzug zu bringen. Führt man die Titration stets unter analogen Verhältnissen aus, so erhält man gleichzeitig die Korrektur für den zur Hervorbringung der Endreaktion erforderlichen Ueberschuss an Natronlauge.

Die Berechnung des Untersuchungsresultates geschieht folgendermaassen: 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ist äquivalent 0,0054 g Salpetersäure (N_2O_5), bezw. 0,0017 g des aus derselben durch Reduktion entstandenen Ammoniaks. Zieht man von der Zahl der vorgelegten ccm Schwefelsäure die Zahl der für die Zurücktitration erforderlichen ccm $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, sowie den Korrektionswerth (s. oben) ab, und multiplicirt die Differenz mit 0,0054, so erfährt man das Gewicht des Salpetersäureanhydrids, welche in der zum Versuche verwendeten Wassermenge enthalten war. Hat man mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen gearbeitet, so ist die Differenz nur mit 0,0027 zu multipliciren.

Nach Versuchen von Tiemann lässt die beschriebene Methode von Ulsch an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, sofern nicht zu geringe Mengen von Salpetersäure zur Reduktion gelangen, d. h. bis zu etwa 25 mg N_2O_5. Bei Gegenwart organischer stickstoffhaltiger Körper, welche beim Kochen mit Alkali Ammoniak oder diesem verwandte, flüchtige Basen abspalten, giebt die Methode ungenaue Resultate; dagegen scheinen andere organische Substanzen, sowie auch Chloride, die Genauigkeit des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen. Die Methode eignet sich also am besten für die Analyse von Trinkwässern mit nicht zu geringem Gehalt an Salpetersäure, welche mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen nicht verunreinigt sind. Im Wasser enthaltenes präformirtes Ammoniak kommt nicht in Betracht, da sich dasselbe beim Eindampfen verflüchtigt. — Der wesentlichste Nachtheil des Verfahrens besteht darin, dass für jeden Versuch nicht unbeträchtliche Wassermengen eingedampft werden müssen.

11. Kohlensäure.

Die Kohlensäure kommt im Wasser theils absorbirt (als sogenannte „freie“ Kohlensäure), theils an Alkalien und namentlich Erdalkalien gebunden vor. Die Bindung geschieht vorwiegend in der Form von sauren

Erdalkalisalzen (Bikarbonaten), vor allem in der Form des sauren Calciumkarbonates, $Ca\begin{matrix}CO_2\,OH\\CO_2\,OH\end{matrix}$. Beim Kochen des Wassers, theilweise schon beim Stehen desselben an der Luft in offenen Gefässen, zerfällt diese Verbindung in Kohlensäure und neutrales Calciumkarbonat:

$$Ca\begin{matrix}CO_2\,OH\\CO_2\,OH\end{matrix} = Ca\,CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Das neutrale Calciumkarbonat ist in Wasser beinahe unlöslich, die freigewordene Kohlensäure entweicht. Gewöhnlich fasst man das leicht zerlegbare Calciumbikarbonat als die Verbindung von 1 Molekül neutralen Calciumkarbonates mit 1 Mol. halb- resp. locker gebundener Kohlensäure auf und sagt dementsprechend, das Wasser enthalte neben „freier" auch „halbgebundene" und „festgebundene" Kohlensäure.

Qualitativer Nachweis. Die Gegenwart von Kohlensäure im Wasser verräth sich durch eine weisse Trübung, die in einer fast vollkommen gefüllten Flasche auf Zusatz von klarem Kalkwasser namentlich beim Umschütteln auftritt. Dieselbe besteht aus kohlensaurem Kalk, und wenn man den Niederschlag auf einem Filter sammelt und mit Salzsäure übergiesst, so bemerkt man ein Brausen, das durch die entweichende Kohlensäure verursacht wird.

Zum Nachweis der freien Kohlensäure dient die von Pettenkofer[1]) vorgeschlagene Prüfung mit einer neutralen alkoholischen Rosolsäurelösung (man löst 1 Theil reine Rosolsäure in 500 Theilen 80°igem Weingeist, neutralisirt die orangefarbene Lösung mit etwas Aetzbaryt bis zur beginnenden röthlichen Färbung und setzt von dieser Lösung etwa $^1/_2$ ccm auf ein Volumen von etwa 100 ccm Wasser zu). Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, bleibt auf Zusatz der Rosolsäure farblos oder färbt sich nur schwach gelblich, wogegen bei Abwesenheit freier Kohlensäure durch doppelt kohlensaure Salze, ihrer alkalischen Reaktion wegen, eine Rosafärbung bewirkt wird. Die Prüfung ist entweder an der Wasserentnahmestelle selbst oder wenigstens sofort nach dem Oeffnen der das Wasser enthaltenden Flasche vorzunehmen.

Die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach Trillich[2]) volumetrisch, indem man in einem Erlenmeyerkölbchen zu 100 ccm des zu prüfenden und mit 10 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzten Wassers so lange eine $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zufliessen lässt, bis eben eine Andeutung von violettrother, nicht mehr verschwin-

[1]) Zeitschr. f. Biologie. **11**, S. 308.

[2]) H. Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfallthale. München 1890, II, S. 63 ff. — Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 2. Aufl. S. 116.

dender Färbung eintritt. Der Versuch ist zu wiederholen, indem man die beim ersten Male ermittelte Laugenmenge nahezu auf einmal zusetzt und dann unter Umschütteln fertig titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Natronlauge = 4,4 mg Kohlensäure.

Statt der $^1/_{10}$ normalen Natronlauge kann man auch eine Sodalösung (2,41 wasserfreie oder 6,502 wasserhaltige Soda in 1 Liter) benützen. Molekulargewicht der wasserfreien Soda (Na_2CO_3) = 106; Molekulargewicht des Kohlensäureanhydrides (CO_2) = 44. 44 Gewichtstheile CO_2 sind also äquivalent 106 Gewichtstheilen Na_2CO_3, und 1 Gewichtstheil $CO_2 = \frac{106}{44} = 2{,}41$ Gewichtstheile Na_2CO_3. Wenn man also 2,41 g wasserfreier Soda in 1 Liter Wasser löst, so erhält man eine Lösung, von welcher 1 ccm gerade 1 mg CO_2 entspricht.

Die Bestimmung der halbgebundenen und freien Kohlensäure zusammen geschieht nach der Pettenkofer'schen Methode in der von Trillich angegebenen Abänderung, indem man die freie + halbgebundene Kohlensäure durch Zusatz von Barythydrat bindet und dadurch die gesammte Kohlensäure ausfällt, worauf man den Ueberschuss an Barythydrat mit Salzsäure zurücktitrirt.

Pettenkofer hatte folgende Ueberlegung angestellt: Wenn man ein bekanntes Volumen Baryumhydroxydlösung zu einem der Prüfung unterliegenden Wasser setzt, so wird sowohl die freie CO_2 als auch die halbgebundene CO_2 der Bikarbonate als unlösliches $BaCO_3$ (und die festgebundene CO_2 der Bikarbonate als $CaCO_3$ resp. $MgCO_3$) ausfallen:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O;\ 1\ Ba(OH)_2 = 1\ \text{freie}\ CO_2$$

$$Ca\begin{matrix}CO_3H\\CO_3H\end{matrix} + Ba(OH)_2 = CaCO_3 + BaCO_3 + 2\,H_2O;$$

$$1\ Ba(OH)_2 = 1\ \text{halbgebundene}\ CO_2.$$

Es zeigt also jedes Mol. $Ba(OH)_2$, welches, zu $BaCO_3$ verwandelt, unlöslich niederfällt, 1 Mol. CO_2 in freiem oder halbgebundenem Zustande an, wobei sich die Menge derselben aus der Abnahme der Alkalinität des Barytwassers vor und nach dem Zusatz desselben zum Wasser ergiebt.

Da nun aber die vorhandenen Alkalisalze, die Säuren enthalten, durch welche ein Theil des Barytes im Barytwasser ausgefällt würde — Kohlensäure, Schwefelsäure —, zu Ungenauigkeiten Veranlassung geben würden, so müssen dieselben durch einen Zusatz von Baryumchlorid zersetzt und in indifferente Alkalichloride (neben unlöslichen Baryumsalzen) verwandelt werden.

Aber auch vorhandenes Magnesiumbikarbonat wird zu einer Fehlerquelle, die in folgendem Umsetzungsprocess ihren Grund hat:

1. $Mg\begin{matrix}CO_3H\\CO_3H\end{matrix} + Ba(OH)_2 = Ba\,CO_3 + Mg\,CO_3 + 2\,H_2O$;

2. $Mg\,CO_3 + Ba(OH)_2 = Ba\,CO_3 + Mg(OH)_2$

Es bringt demnach 1 Mol. Magnesiumbikarbonat resp. 1 Mol. locker an Magnesium gebundene CO_2 nicht nur 1, sondern 2 Moleküle $Ba(OH)_2$ zur Fällung, und wir finden deshalb für jedes Mol. MgO 1 Mol. CO_2, d. h. für je 40 mg MgO 44 mg CO_2 oder für 1 mg MgO 1,1 mg CO_2 zuviel. Pettenkofer suchte die Umsetzung nach der 2. obigen Gleichung durch Zugabe von Ammoniumchlorid zu vermeiden, wobei statt Magnesiumkarbonat eine äquivalente Menge von Baryumkarbonat entsteht. Nun hat aber Trillich[1]) gefunden, dass sich durch Zusatz von Ammoniumchlorid die Fällung der Magnesia nicht vollkommen verhindern lasse. Er vermeidet deshalb die Zugabe von Ammoniumchlorid, lässt alle im Wasser enthaltene Magnesia durch das Baryumoxydhydrat als Magnesiumoxydhydrat ausfallen und bringt nachher den Einfluss des Magnesiums entsprechend der obenstehenden Auseinandersetzung in Rechnung.

Zu der nach den Angaben von Trillich auszuführenden Pettenkofer'schen Methode braucht man nun folgende Lösungen:

1. Barytwasser von der Zusammensetzung desjenigen, welches zur Kohlensäurebestimmung in der Luft dient.

2. Baryumchloridlösung von 1 : 10, ganz neutral.

3. Eine Salzsäurelösung, von der 1 ccm = 1 mg Kohlensäure entsprechen soll. Man verdünnt eine Salzsäurelösung von 7 ccm Säure (1,124 spec. Gewicht) auf 1 Liter Wasser so, dass 22 ccm der Säure 10 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge neutralisiren.

4. Die Indikatorlösungen von Phenolphtaleïn und Kochenille.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in ein Absetzglas von 200 ccm Inhalt, das mit Kautschukstopfen verschliessbar ist, 100 ccm des zu prüfenden Wassers, 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Baryumchloridlösung. Man schüttelt gut durch und lässt 12 Stunden ruhig stehen. Durch den Zusatz des Barytwassers werden folgende chemische Vorgänge bedingt:

a) die im Wasser enthaltene freie und halbgebundene Kohlensäure wird zu unlöslichem Baryumkarbonat gebunden;

b) das im Wasser mittels halbgebundener Kohlensäure gelöste Calciumkarbonat, seines Lösungsmittels beraubt, wird unlöslich und fällt nieder;

c) im Wasser enthaltenes Alkalikarbonat setzt sich mit dem Baryumchlorid in Alkalichlorid und unlösliches Baryumkarbonat um;

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1889, S. 337. — Emmerich und Trillich, l. c. S. 117.

d) alle im Wasser enthaltene Magnesia wird als Magnesiumhydroxyd gefällt, einschliesslich des Magnesiumkarbonates, das sich mit dem Baryumchlorid umsetzt in unlösliches Baryumkarbonat und lösliches Magnesiumchlorid, welches letztere sofort wieder als Magnesiumhydroxyd gefällt wird;

e) alle Schwefelsäure wird an Baryt gebunden und an Stelle desselben die äquivalente Menge der mit Schwefelsäure verbundenen Basen treten unter Bildung von Alkalichloriden.

Der entstandene Niederschlag enthält also: alle im Wasser enthaltene Kohlensäure in Form von Baryum- und Calciumkarbonat, und alle Magnesia als Hydroxyd, sowie alle Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Während des Absetzens stellt man den Titer des Barytwassers fest, indem man 100 ccm dest. kohlensäurefreies (ausgekochtes) Wasser, 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Baryumchloridlösung gut mischt, hiervon mit einer Pipette 50 ccm ($^1/_3$ der Gesammtflüssigkeit) entnimmt, in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und aus einer Bürette so lange von der oben angegebenen Salzsäurelösung zufliessen lässt, bis die rothe Flüssigkeit sich entfärbt. Die hierzu verwendete Zahl ccm Salzsäure entspricht ebensovielen Milligrammen Kohlensäure.

Nach Verlauf von 12 Stunden ist nun der Niederschlag im zu prüfenden Wasser krystallinisch geworden. Man entnimmt von der darüber stehenden klaren Flüssigkeit mittels einer Pipette 50 ccm, ohne den Niederschlag aufzurütteln, und titrirt in der oben beschriebenen Weise mit Salzsäure. Offenbar wird jetzt weniger Salzsäure gebraucht als bei der Titerstellung, und die Differenz im Salzsäureverbrauch drückt diejenige Menge Baryt aus, welche verwendet wurde

a) zur Fällung der freien und halbgebundenen Kohlensäure,

b) zur Fällung der Magnesia.

Man hat daher die Magnesia im Wasser gewichtsanalytisch zu bestimmen (was ja so wie so bei jeder mehr oder weniger vollständigen Wasseranalyse geschehen muss) und durch Multiplikation mit $\frac{44}{40} = 1{,}1$ (s. oben) auf Kohlensäure umzurechnen.

Wurden z. B. für 50 ccm der gemischten Lösung bei der Titerstellung a ccm Salzsäure verbraucht und bei der Titration b ccm, und ist der Magnesiagehalt des Wassers = m mg in 100 ccm, so enthält 1 Liter Wasser $[3 . (a - b) - (1{,}1 . m)]$. 10 mg freie und halbgebundene Kohlensäure.

Beispiel: In einem Wasser (100 ccm) wurden 3,3 mg Magnesia (Mg O) gefunden; also m = 3,3; und 50 ccm der gemischten Lösung brauchten zur Titerstellung 12,7 ccm (a) Salzsäure und zur Titration

7,0 ccm (b). Dann enthält 1 Liter Wasser [3 . (12,7 — 7,0) — (1,1 . 3,3)] 10 = (3 . 5,7 — 3,63) 10 = 134,7 mg freie + halbgebundene Kohlensäure.

Die Bestimmung der gesammten Kohlensäure geschieht nach Fresenius[1]) dadurch, dass man durch Versetzen des zu prüfenden Wassers mit Calcium- oder Baryumhydrat die Kohlensäure, und zwar sowohl die freie und halbgebundene, als auch die festgebundene, als Calcium- oder Baryumkarbonat abscheidet, dasselbe durch Salzsäure zersetzt und das hierbei sich entwickelnde Kohlensäureanhydrid in einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat oder durch mit geglühtem Natronkalk beschickte U-Röhren absorbiren lässt. Die vollständige Ausfällung der Kohlensäure als Calcium- (resp. Baryum-) karbonat gelingt durch Calcium- (bezw. Baryum-) hydrat, wenn in dem Wasser die Kohlensäure ausschliesslich an Calcium, Magnesium, bezw. Eisen gebunden oder in freiem Zustande vorhanden ist. Wenn ein Wasser daneben auch Alkalimetallkarbonate enthält, so muss man dasselbe behufs vollständiger Abscheidung der Kohlensäure, ausser mit Calcium- oder Baryumhydrat, mit einer zur Umsetzung der Alkalimetallkarbonate in Alkalimetallchloride ausreichenden Menge von Calciumchlorid versetzen.

Es muss bemerkt werden, dass das Calciumkarbonat in verdünnten Lösungen von Calciumhydrat nicht ganz unlöslich ist, so dass bei Verwendung von Calciumhydrat zur Ausfällung der Kohlensäure das Verfahren unbedeutend zu niedrige Werthe liefert; doch sind die Resultate bei sorgfältiger Ausführung genau übereinstimmend.

Mit weniger Mühe kann die Gesammtkohlensäure auch unter Benutzung der oben beschriebenen Modifikation des Pettenkofer'schen Verfahrens bestimmt werden. Nach Entnahme von 50 ccm zur Titration des Barytwassers sind nämlich im Absetzglase noch 100 ccm Flüssigkeit nebst dem Niederschlage enthalten. Man titrirt nun diesen gesammten Rest mit Salzsäure, giesst von dem Gesammtsäureverbrauch das für die 100 ccm Flüssigkeit benöthigte Quantum der Säure ab (dasselbe ist aus der Bestimmung der freien + halbgebundenen Kohlensäure bekannt) und erfährt so den Säureverbrauch für den Niederschlag, der alle Kohlensäure und alle Magnesia (als Magnesiumhydroxyd) enthält.

Zur Ausführung der Bestimmung übersättigt man den Inhalt des Absetzglases rasch mit der titrirten Salzsäure (z. B. 100 ccm), stellt das Gefäss zuerst in warmes, dann in heisses Wasser, damit alle Kohlensäure entweicht, setzt nun Kochenilletinktur zu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge die saure, gelbe Flüssigkeit, bis sie eben alkalisch wird, was man an der eintretenden Rothfärbung erkennt.

[1]) Quantit. chem. Analyse. 6. Aufl. **1**, 449 und **2**, 191 und 211.

Würden zur Neutralisation von 100 ccm Lösung + Niederschlag d ccm Salzsäure gebraucht, so brauchte man für den Niederschlag allein d — 2 b (s. oben) ccm Salzsäure, und 1 Liter Wasser enthält dann [(d — 2 b) — (1,1 . m)] 10 mg Gesammtkohlensäure. Wenn z. B. 100 ccm Flüssigkeit + Niederschlag 43,3 ccm (d) Salzsäure erforderten und wenn b=7 ist (s. oben), so enthält 1 Liter Wasser [(43,3 — 2 . 7,0) — (1,1 . 3,3)]10 = (29,3 — 3,63) 10 = 256,7 mg Gesammtkohlensäure[1]).

Die quantitative Bestimmung der festgebundenen Kohlensäure geschieht durch Titrirung nach dem Verfahren von Lunge. Wenn man zu einer Lösung doppeltkohlensaurer Salze Salzsäure oder Schwefelsäure und Methylorangelösung (Dimethylanilindiazobenzolsulfosäure), welche von Säuren im Allgemeinen, aber nicht von Kohlensäure, roth gefärbt wird[2]), zusetzt, so bleibt die blassgelbe Farbe, indem sich Metallsulfat und freie Kohlensäure bildet, unverändert, bis die Karbonate vollkommen zersetzt sind und eine Spur freier Schwefelsäure vorhanden ist; dann tritt Rothfärbung ein. Die Methode bestimmt nur die festgebundene Kohlensäure.

Man stellt sich am besten eine Salzsäure oder Schwefelsäure her, von der 1 ccm = 1 mg CO_2 entspricht.

Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man 200 ccm des zu prüfenden Wassers, nachdem dasselbe mit Methylorange hellgelb gefärbt wurde, mit der Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur Rothfärbung.

Es kann auch nach Trillich folgendermaassen verfahren werden: Man versetzt 100 ccm Wasser in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 5 Tropfen Phenolphtaleïnlösung, erhitzt zum Kochen und titrirt die sich röthende Flüssigkeit so lange mit Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg CO_2 (s. oben), bis nach 5 Minuten langem Kochen die entfärbte Flüssigkeit sich nicht wieder röthet[3]).

Uebrigens kann man, wenn die Menge der Gesammtkohlensäure (G) einerseits und diejenige der freien + halbgebundenen (x) andererseits bekannt ist, die Menge der festgebundenen Kohlensäure leicht berechnen; sie ist = G — x = B. Da nun halbgebundene und festgebundene Kohlensäure in gleicher Menge vorhanden sind, so ist G — 2 B die Menge der freien Kohlensäure. In Wässern ohne freie CO_2 ist G = 2 B, so dass sich in diesem Fall die umständlichere Bestimmung der Gesammtkohlensäure durch die einfache Titrirung der festgebundenen Kohlensäure umgehen lässt.

[1]) Die genaueste und, wenn man einmal den betreffenden Apparat besitzt, schnellste und bequemste Methode zur Bestimmung der Gesammtkohlensäure ist auf S. 142 ff. beschrieben. G. L.

[2]) Vgl. jedoch S. 59. G. L.

[3]) Dieses Verfahren ist ungleich langwieriger als die Anwendung von Methylorange in der Kälte und giebt bei den meisten Glassorten direkt irrige Resultate. G. L.

12. Sauerstoff (gelöster).

Die Bestimmung des im Wasser absorbirten Sauerstoffs kann, namentlich wenn es sich um vergleichende Analysen handelt, gute Aufschlüsse über die Reinheit des Wassers geben. Sie geschieht entweder auf gasvolumetrischem Wege nach dem von Preusse und Tiemann angegebenen Verfahren[1]), oder titrimetrisch, wobei man die Auswahl hat zwischen den Methoden von Mohr[2]), in der Modifikation von Lévy[3]), von Schützenberger und Risler[4]) und von Winkler[5]).

Zum gasvolumetrischen Verfahren wird man nur dann greifen, wenn es sich um gleichzeitige Bestimmung anderer, im Wasser vorhandener Gase (Stickstoff, Sumpfgas) handelt, was bei Trink- und Brauchwässern wohl niemals (wenn hygienische oder technische Zwecke verfolgt werden) vorkommen wird. Von den titrimetrischen Verfahren empfehlen sich diejenigen von Mohr-Lévy und von Winkler wegen der Leichtigkeit und Raschheit ihrer Ausführung, dasjenige von Winkler ausserdem der guten Resultate wegen, die man mit demselben erhalten kann.

Methode von Mohr-Lévy.

Dieselbe beruht darauf, dass man den in einem bestimmten Wasserquantum gelösten Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat überträgt, welches man aus einer dem Wasser hinzugefügten, mit Kaliumpermanganat titrirten Ferrosulfatlösung gefällt hat. Nach geschehener Einwirkung löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmt, wieviel ccm der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des noch vorhandenen Eisenoxydulsalzes erforderlich sind. Zieht man diese von derjenigen Menge der Chamäleonlösung ab, welche ursprünglich der dem Wasser hinzugesetzten Quantität der Eisensulfatlösung entspricht, so ergiebt sich aus der Differenz unmittelbar die Menge des auf das Eisenoxydulhydrat übertragenen, im Wasser vorhanden gewesenen freien Sauerstoffs.

Man braucht zu diesem Verfahren folgende Lösungen:

1. Eine Schwefelsäure in der Verdünnung von 1 : 1.

2. Eine 10 procentige Natronlauge oder, nach Lévy, eine entsprechende Lösung von kohlensaurem Kali.

3. Eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat, von der 1 ccm

[1]) Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. 4. Aufl. 1895. S. 298.

[2]) Titrirmethode. 7. Aufl. 1896, S. 268.

[3]) Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'année 1885 u. 1894.

[4]) Bull. de la soc. chim. 1873. Bd. **19**, 152 und **20**, 145.

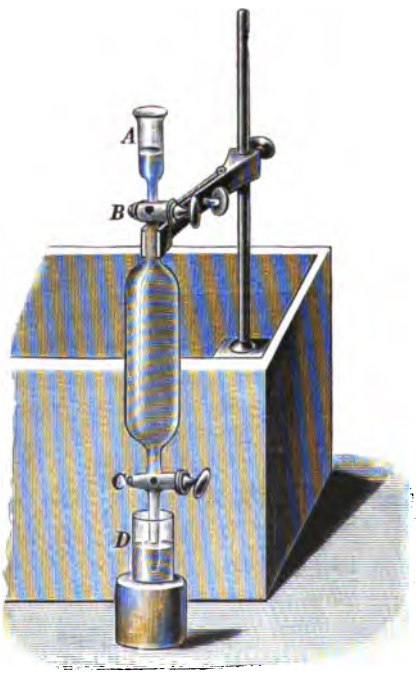
[5]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **21** (1888), 2843.

ungefähr 0,16 mg Sauerstoff entsprechen soll. Hierzu löst man 632 mg krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirtem Wasser und erhält so eine Lösung, von der 1 ccm 0,16 mg Sauerstoff entwickeln kann.

4. Eine Oxalsäurelösung zur Feststellung des Titers der Lösung von Kaliumpermanganat. 126 Gewichtstheile Oxalsäure fordern zu ihrer vollständigen Zersetzung in Kohlensäure und Wasser 16 Gewichtstheile Sauerstoff. Wenn man also 63 mg reiner, umkrystallisirter Oxalsäure in 1 Liter destillirten Wassers löst, so erhält man eine Lösung, von der 1 ccm 0,08 mg Sauerstoff entspricht.

5. Eine Lösung von Eisenammoniumsulfat [$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$], die so zubereitet wird, dass 3 ccm derselben 12 ccm der obigen Lösung von Kaliumpermanganat entsprechen. 392 Gewichtstheile dieser Verbindung benöthigen zu ihrer Oxydation 80 Gewichtstheile Sauerstoff. Dementsprechend ergiebt die Rechnung, dass man, um die angegebene Lösung zu erhalten, 31,36 g reines, trockenes, krystallisirtes Eisenammoniumsulfat in 1 Liter Wasser lösen muss.

Fig. 145.



Die käuflichen Präparate dieses Doppelsalzes entbehren meistens der nöthigen Reinheit und man stellt sich dasselbe deshalb am besten selbst dar, wie S. 100 beschrieben.

Der Titer der Ferrosulfatlösung wird auf die Kaliumpermanganatlösung eingestellt; vgl. S. 94 ff.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man nach dem Vorgange von Lévy die in Fig. 145 abgebildete, mit 2 eingeschliffenen Glashähnen *B* und *C* (mit je einer Durchbohrung) versehene Pipette, die einen Inhalt von etwa 130 — 150 ccm haben muss. Man füllt die Pipette, indem man das untere Ende derselben in das zu prüfende Wasser einsetzt und das letztere mit einem Aspirator ansaugt; hat man das Wasser direkt einem Flusse, einem See u. dgl. zu entnehmen, so kann

die Pipette einfach mit geöffneten Hähnen untergetaucht werden, wobei sie sich von selber füllt. Die Pipette wird nun in senkrechter Lage, mit dem trichterförmigen Aufsatze *A* nach oben, fixirt und in den Trichter 2 ccm Natronlauge eingeführt; man öffnet dann den Hahn *C* und lässt durch vorsichtiges (um jeglichen Lufteintritt in die Pipette zu verhindern) Manipuliren mit dem Hahn *B* die Natronlauge in die Pipette einfliessen, wobei natürlich unten ein entsprechendes Volumen Wasser ausfliesst. Nach Schluss beider Glashähne wird der Trichter *A* sorgfältig ausgewaschen und mit Filtrirpapier ausgetrocknet. Dann führt man auf demselben Wege, wie dies mit der Natronlauge geschehen ist, 3 ccm der Eisensulfatlösung in die Pipette ein. Da hierbei Spuren dieser Lösung von dem unten ausfliessenden Wasser mitgerissen werden können, so taucht man, um eine Oxydation dieses Eisensulfates durch Berührung mit der atmosphärischen Luft zu verhindern, das untere Ende der Pipette in ein Becherglas (*D*) ein, in welchem sich 2 ccm verdünnte Schwefelsäure befinden. Aus der in die Pipette eingeführten Eisensulfatlösung schlägt sich Eisenoxydulhydrat nieder, das sich nun unter dem Einflusse des im Wasser absorbirten Sauerstoffs oxydirt; der Niederschlag nimmt hierbei eine grüne oder bei grösserem Sauerstoffgehalte eine ins Gelbliche spielende Färbung an. Jetzt werden, bei geschlossenem unterem und geöffnetem oberen Hahn, durch den Trichter 2 ccm Schwefelsäure eingeführt, wodurch der Niederschlag der Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze gelöst und der Inhalt der Pipette entfärbt wird. Hierauf wird die Flüssigkeit mit einer geringen Quantität Waschwasser, das zum Ausspülen der Pipette gedient hat, und mit dem Inhalte des untergestellten Bechergläschens in ein Kölbchen übergeführt und mit der Kaliumpermanganatlösung titrirt.

Die Berechnung der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs geschieht nun folgendermaassen: Gesetzt, 3 ccm der Eisensulfatlösung hätten ursprünglich 12 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprochen, benöthigen aber nach der Einwirkung des Sauerstoffs nur noch 6 ccm derselben, so wäre die Quantität des letzteren in der zur Untersuchung genommenen Wassermenge = (12—6) . 0,16 = 0,96 mg. Wenn nun der Inhalt der Pipette = 135 ccm war, so beträgt — unter Abzug der durch die Natronlauge und die Eisensulfatlösung verdrängten 5 ccm Wasser — der Gehalt des absorbirten Sauerstoffs in 1 Liter Wasser $\frac{0{,}96 \,.\, 1000}{130} = 7{,}4$ mg.

Die Methode von Mohr-Lévy giebt nach den übereinstimmenden Resultaten von Preusse und Tiemann[1]) und von Chlopin[2]) zu

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1784.

[2]) Archiv für Hygiene. XXXII. 1898. S. 303ff.

geringe Werthe, und zwar, wenn, wie in der Modifikation von Lévy, die Einwirkung accidentellen Sauerstoffs vollkommen ausgeschlossen ist, deshalb, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Absorption gelösten Sauerstoffs durch frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat etwas träge erfolgt. Der hierdurch verursachte Fehler kann nach Chlopin 20% erreichen. Dem gegenüber bezeichnen König und seine Schüler[1]) die Methode als hinreichend genau. Jedenfalls hat sie den Vorzug, dass sie sich rasch und mit nur geringen Hilfsmitteln ausführen lässt. In der sanitären Praxis kann sie, namentlich für vergleichende Wasseruntersuchungen, in vielen Fällen mit Vortheil benutzt werden.

Methode von Schützenberger und Risler.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man den in Wasser gelösten Sauerstoff auf eine Lösung von überschüssigem, indigweisssulfonsaurem Natrium überträgt, welche dadurch blau gefärbt wird und theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Letzteres wird dann durch eine titrirte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8N_2O_2(NaSO_3)_2 + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2(NaSO_3)_2$$

zurückverwandelt (reducirt), wobei sich das Ende der Reaktion durch einen plötzlichen Uebergang der blauen Farbe der Lösung in eine gelbe Farbe zu erkennen giebt.

Der zu diesem Verfahren nothwendige Apparat ist ziemlich komplicirt und die Resultate bis zu einem gewissen Grade von der absoluten Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs abhängig. Um hinreichend genaue Werthe zu erhalten, ist eine ganze Reihe von Bedingungen zu beobachten, wodurch das Verfahren umständlich und zeitraubend wird (Chlopin, l. c.).

Methode von L. W. Winkler[2]).

Im Principe gleicht diese Methode derjenigen von Mohr, mit dem Unterschiede, dass Winkler das Eisenoxydulsalz ersetzt durch ein Manganoxydulsalz, nämlich durch Manganchlorür ($MnCl_4 + 4H_2O$). Das Wesen des Verfahrens besteht also darin, dass eine abgemessene Menge des zu prüfenden Wassers mit Natronlauge und Manganchlorür im Ueberschuss versetzt wird, wobei sich das entstandene Manganoxydulhydrat nach Maassgabe der vorhandenen Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu Manganoxydhydrat oxydirt. Letzteres scheidet beim An-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **10** (1877), 2020. — Zeitschr. f. analytische Chemie, **19** (1880), 276. — Zeitschr. f. angew. Chemie, 1891, S. 207.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **21** (1888), S. 2843. — Tiemann und Gärtner, l. c. S. 308. — Emmerich und Trillich, l. c. S. 121.

säuern mit Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium eine dem absorbirten Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, welche mit Natriumthiosulfat titrirt wird. Die Umsetzungen gehen nach den folgenden Gleichungen vor:

1. $2\,MnCl_2 + 4\,Na\,OH = 4\,NaCl + 2\,Mn(OH)_2$
2. $2\,Mn\,(OH)_2 + O + H_2\,O = Mn_2\,(OH)_6$
3. $Mn_2\,(OH)_6 + 6\,HCl = Mn_2\,Cl_6 + 6\,H_2O.$
4. $Mn_2\,Cl_6 + 2\,KJ = 2\,Mn\,Cl_2 + 2\,KCl + 2\,J.$
5. $J_2 + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,Na\,J.$

Man braucht hierzu folgende Lösungen:

a) Eine Manganchlorürlösung. 80 ccm krystallisirtes Manganchlorür werden in 100 ccm Wasser gelöst. Das Manganchlorür darf höchstens Spuren von Eisenoxyd enthalten. Die auf's 20fache verdünnte, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung soll, mit Zinkjodidstärkelösung versetzt, nicht gebläut werden.

b) Eine alkalische Jodkaliumlösung: 10 g Jodkalium werden in 100 g 33procentiger Natronlauge[1]) gelöst. Die Lösung, mit Schwefelsäure angesäuert, darf auf Zusatz von Stärkelösung nicht gebläut werden. Statt des Natriumhydrates kann auch nitritfreies Kaliumhydrat verwendet werden.

c) Koncentrirte Salzsäure.

d) $^1/_{100}$ Normallösung von Natriumthiosulfat. 2,48 g des Salzes werden in 1 Liter destillirten Wassers gelöst; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,055825 Sauerstoff bei 0° C. und 760 mm.

Man prüft die Richtigkeit dieser Lösung, indem man sie gegen eine $^1/_{100}$ normale Jodlösung (1,27 reines, trockenes Jod und 2 g reines, von Jodsäure freies Kaliumjodid auf 1 Liter destillirtes Wasser) einstellt. 10 ccm dieser Jodlösung, mit Wasser verdünnt und mit etwas Stärkelösung versetzt, erfordern genau 10 ccm der Natriumthiosulfatlösung, wenn dieselbe thatsächlich $^1/_{100}$ normal ist. Der Titer derselben muss von Zeit zu Zeit verificirt werden.

e) Jodzinkstärkelösung als Indikator.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man starkwandige, etwa 500 ccm fassende, genau geaichte Gläser oder Flaschen mit engem Hals und gut eingeschliffenen Glasstöpseln. In eine solche Flasche lässt man das zu untersuchende Wasser einfliessen, entweder durch Untertauchen der Flasche in Wasser oder durch Einlaufenlassen des letzteren mittels einer auf den Boden der Flasche reichenden Pipette, — jedenfalls so, dass der Luftzutritt zum Wasser ein möglichst geringer und die Bewegung eine möglichst schwache ist. Man füllt die Flasche mit dem zu prüfenden Wasser bis zum Ueberlaufen und bringt nun

[1]) Man nehme Schering's NaOH alcohole depuratum.

mittels langstieliger Pipette, die man bis auf den Boden der Flasche einsenkt, erst 4 ccm alkalische Jodkaliumlösung und nachher 4 ccm Manganchlorürlösung zu, drückt den Stopfen fest ein, so dass keine Luftblasen zurückbleiben, und schüttelt um. (Ist die Flasche kleiner, so nimmt man entsprechend weniger von den genannten Lösungen.)

Man lässt nun den sich bildenden gelbbraunen Niederschlag von Manganoxyd- und Manganoxydulhydrat sich absetzen und wartet, bis die Flüssigkeit über demselben sich vollständig geklärt hat; sodann fügt man, wie oben beschrieben, 5 ccm koncentrirte Salzsäure zu, drückt den Stopfen wieder gut ein und schüttelt; hierbei löst sich der Niederschlag und die Flüssigkeit wird von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt.

Zum Titriren entnimmt man der Flasche mittels einer Pipette 100 ccm der braunen Flüssigkeit, lässt sie in ein Erlenmeyerkölbchen fliessen, setzt 2 ccm Jodzinkstärkelösung hinzu, wodurch die Flüssigkeit blaugrün wird, und giebt nun aus einer Bürette so lange Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit eben farblos geworden ist.

Die Titration wird mit einer neuen Probe von 100 ccm aus derselben Flasche in gleicher Weise kontrolirt.

Die Berechnung geschieht folgendermaassen: 1 ccm $^1/_{100}$ Normallösung von Natriumthiosulfat entspricht 0,0000798 g Sauerstoff, oder, da 1 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1,42967 g wiegt, 0,055825 ccm. Man erhält also durch Multiplikation der bei der Titration des ausgeschiedenen Jod verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung mit 0,055825 die Zahl der in der zum Versuch benutzten Wassermenge enthaltenen ccm Sauerstoff. War das Volumen der Flasche = a, so wurde die in a—8 ccm Wasser enthaltene Sauerstoffmenge gemessen. Wenn nun 100 ccm Flüssigkeit b ccm Natriumthiosulfatlösung benöthigten, so brauchten a ccm Flüssigkeit $\frac{a \cdot b}{100}$ ccm Natriumthiosulfatlösung, welche $\frac{a \cdot b}{100} \cdot 0{,}055825$ ccm Sauerstoff entsprechen. Da diese Menge Sauerstoff in a—8 ccm Wasser enthalten ist, so sind in 1 l Wasser $\frac{a \cdot b \cdot 0{,}055825 \cdot 1000}{(a-8) \cdot 100}$ ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck vorhanden.

Beispiel. Die geaichte Flasche hatte einen Inhalt von 528 ccm. Nach Einbringung von 4 ccm Manganchlorürlösung und 4 ccm Salzsäure war das Wasservolumen noch 528 — 8 = 520 ccm; 100 ccm der Jodlösung erforderten 4,5 ccm Natriumthiosulfatlösung, somit brauchten 528 ccm Flüssigkeit 5,28 . 4,5 = 23,76 ccm dieser Lösung, was 23,76 . 0,055825 = 1,3264 ccm Sauerstoff entspricht. Es enthalten also 520 ccm Wasser 1,3264 ccm Sauerstoff, und somit 1 l Wasser $= \frac{1{,}3264 \cdot 1000}{520} = 2{,}55$ ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck.

Nach den Kontrolbestimmungen von Winkler[1]) selbst, von Kitsch[2]) und von Chlopin[3]), welche das Verfahren Winkler's mit der gasometrischen Methode nach Bunsen verglichen haben, giebt dasselbe im Allgemeinen sehr gute Resultate und ist für die Bestimmung von Sauerstoff in Trinkwässern als vollkommen brauchbar anzusehen. Chlopin hat im Durchschnitt nach Winkler nur um 0,21 Proc. mehr Sauerstoff erhalten als nach Bunsen; im Maximum nach der Seite des Plus 0,77 Proc., nach Seite des Minus 0,69 Proc.

Bedeutende Fehler können bei der Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in harten Trinkwässern entstehen, die grosse Quantitäten von Bikarbonaten enthalten, wenn man zu geringe Mengen von Reagentien (hauptsächlich von Natronlauge oder von Manganchlorür) anwendet. Man erhält in solchen Fällen viel zu niedrige Resultate vermuthlich deshalb, weil das kaustische Alkali und das Manganchlorür sich in Karbonate verwandeln, wobei anzunehmen ist, dass das Mangankarbonat durch Sauerstoff nur träge oxydirt wird.

Ungünstig für die Genauigkeit der Resultate ist es auch, wenn Nitrite in dem zu prüfenden Wasser vorhanden sind. Die salpetrige Säure oxydirt sich dann auf Kosten des im Wasser gelösten Sauerstoffes zu Salpetersäure und man erhält deshalb beim Titriren zu geringe Werthe. Um den schädlichen Einfluss der salpetrigsauren Salze zu vermeiden, schlug Winkler vor, die Reagentien in einer bestimmten Reihenfolge anzuwenden, und zwar zuerst Natronlauge ohne Jodkalium, hernach Manganchlorürlösung, sodann Salzsäure und schliesslich, ohne die vollständige Lösung des Niederschlages abzuwarten, einige Krystalle Jodkalium, wobei sich der Niederschlag rasch auflöst. Hierauf wird dann das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von Stärkelösung gemessen. Ausserdem empfahl Winkler, eine specielle Korrektion für die Nitrite einzuführen, begründet auf die Voraussetzung, dass die Oxydation der salpetrigen Säure durch Manganchlorid in quantitativem Sinne verläuft[4]). Kontrolbestimmungen von Chlopin haben aber ergeben, dass auf diese Weise die salpetrige Säure quantitativ nicht bestimmt werden kann, und dass auch die auf der Möglichkeit einer derartigen Bestimmung beruhende Modifikation des Winkler'schen Verfahrens als nicht ganz zweckentsprechend betrachtet werden muss. Falls also das Wasser salpetrige Säure enthält, werden Bestimmungen des Sauerstoffes nach Winkler immer ein Minus ergeben[5]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1764.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1891, 105.
[3]) Archiv f. Hygiene, XXVII, 18 ff.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21** (1888), 2853.
[5]) Archiv f. Hygiene, XXXII, S. 294 ff.

13. Eisen.

Das Eisen ist gewöhnlich als doppeltkohlensaures Eisenoxydul im Wasser gelöst; beim Stehen an der Luft setzt sich dasselbe als unlösliches braunrothes Eisenoxydhydrat ab. Man hat deshalb bei der Prüfung eines Wassers auf Eisen zunächst zu beobachten, ob sich das letztere nicht schon in Form von Flocken als Eisenoxydhydrat abgeschieden hat. Im letzteren Falle wird man den gelbbraunen Bodensatz auf einem Filter sammeln, mit heisser, eisenfreier Salzsäure digeriren und mit Ferrocyankalium (Blaufärbung) oder Rhodankalium (Rothfärbung) auf Eisen prüfen.

Ist das Eisen im Wasser noch gelöst enthalten, so geschieht der qualitative Nachweis desselben am besten durch die Zugabe von etwas Gallus- oder Gerbsäurelösung zu ca. 100 ccm Wasser; man wird bei Gegenwart von Eisen sofort eine zarte Rosafärbung, bei höherem Eisengehalte eine dunkle Violettfärbung beobachten können.

Hat man es mit sauer reagirenden Wässern zu thun, welche zuweilen erhebliche Mengen von Ferrosulfat enthalten, so versetzt man das event. durch Eindampfen koncentrirte Wasser mit reiner Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat, erhitzt kurze Zeit, um etwa vorhandene Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen, und prüft sodann in der angegebenen Weise mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium auf Eisen.

Die quantitative Bestimmung des Eisens im Wasser kann auf gewichtsanalytischem Wege geschehen. Für die Untersuchung von Trink- und Brauchwässern ist jedoch das Verfahren zu umständlich, und man kann von demselben absehen, um so mehr, als es gelingt, das Eisen in hinreichend genauer Weise durch Titriren oder auf kolorimetrischem Wege zu ermitteln.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens kann man den geglühten Abdampfrückstand des Wassers benutzen. Da das Eisen hier als Oxyd vorhanden ist, so muss es zuerst durch metallisches Zink in saurer Lösung (eisenfreie Salzsäure oder Schwefelsäure) reducirt werden. Die Eisenoxydullösung titrirt man dann mit einer Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung[1]).

In den meisten Fällen dürfte wohl, ihrer Einfachheit halber, die kolorimetrische Methode vorzuziehen sein. Nach diesem Verfahren vergleicht man die Farbennüance, welche der Zusatz von Rhodanammonium zu einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers hervorgebracht hat, mit jenen Farbentönen, welche durch Zusätze derselben Menge dieses Reagens zu gleichen Mengen dest. Wassers entstanden

[1]) Vergl. S. 94 ff.

sind, denen man genau gekannte, abgestufte, kleine Mengen von Eisenoxyd hinzugefügt hat. Die früheren Formen dieser Methode gaben sehr ungenaue Resultate, was durch ein neueres Verfahren vermieden wird, welches S. 324 ff. beschrieben ist.

14. Blei.

Das Blei kann aus dem Material der Leitungsröhren unter gewissen Umständen in kleinen, aber in hygienischer Beziehung nicht indifferenten Mengen ins Leitungswasser gerathen. Bei dauerndem Gebrauche eines Wassers kann dasselbe schon Intoxikationserscheinungen hervorrufen, wenn es weniger als 1 mg Blei im Liter enthält.

Wenn es sich um den qualitativen Nachweis des Bleies handelt, so versetzt man etwa 1 l Wasser mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, dampft auf ca. 200 ccm ein und leitet durch die konc. saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Fällt ein schwarzer Niederschlag aus, so wird er in Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen vertrieben und der Rückstand in einer geringen Menge dest. Wasser gelöst. Diese wässrige Lösung wird mit Schwefelsäure und wenig Alkohol versetzt. Eine weisse, krystallinische Fällung besteht aus Bleisulfat, welches durch Schwefelammonium in schwarzes, unlösliches Schwefelblei zurückverwandelt wird.

Quantitativ kann das Blei im Wasser nach einem gewichtsanalytischen Verfahren, z. B. als Schwefelblei bestimmt werden. Wir können in dieser Beziehung auf die Handbücher der analytischen Chemie[1]) verweisen, um so mehr, als zu einer annähernd genauen Bestimmung des Bleigehaltes im Wasser, wie sie für hygienische Zwecke gewöhnlich ausreicht, eine einfache kolorimetrische Methode benutzt werden kann.

Wenn sich ein Wasser als völlig frei von Eisen und anderen, in saurer oder alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen erwiesen hat, so kann die kolorimetrische Bestimmung des Bleies direkt vorgenommen werden. Man stellt sich eine Bleilösung von bekanntem Gehalt dar, indem man 0,1 g reines Blei mit überschüssiger Essigsäure auflöst und die Lösung mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt; 1 ccm dieser Bleilösung enthält 0,0001 g Blei. Man kann auch 0,16 g Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] in 1 l dest. Wasser lösen und erhält dann ebenfalls eine Lösung, von der jeder Kubikcentimeter 0,0001 g Blei enthält.

[1]) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. 1896, I, 311 ff.

Man füllt nun vier enge Cylinder aus farblosem Glase mit:

	99	98	97 und	96	ccm dest. Wassers
und setzt	1	2	3	4	ccm Bleilösung zu,
entsprechend	1	2	3	4	mg Blei in 1 l der Mischung.

In einen fünften Cylinder ganz gleicher Beschaffenheit giebt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, das man mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert.

Man lässt sodann in jeden Cylinder 20 ccm frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser aus einer Bürette einfliessen, mischt und vergleicht die Intensität der im zu prüfenden Wasser eintretenden Gelb- oder Braunfärbung mit den in den Vergleichscylindern auftretenden Farbetönen. Arbeitet man mit hinlänglich verdünnten Bleilösungen, so wird durch Schwefelwasserstoff nicht sogleich eine Fällung, sondern nur eine gelbe bis braune Färbung hervorgerufen. Fällt der im zu prüfenden Wasser auftretende Farbenton beispielsweise zusammen mit demjenigen, welchen der 2 ccm Bleilösung enthaltende Vergleichscylinder aufweist, so befinden sich in 1 l Wasser 2 mg Blei.

Weil viele Trinkwässer wenigstens Spuren von Eisen enthalten, so hat man bei der Wasseranalyse in der Regel das Blei zunächst als Schwefelblei abzuscheiden, bevor man zu der soeben erläuterten Probe schreiten kann. Denselben Zweck erreicht man dadurch, dass man das zu prüfende Wasser alkalisch macht, die Abscheidung von Eisen, Thonerde, Kalk etc. durch Erwärmen im Dampfbade beschleunigt und die Flüssigkeiten durch eisenfreies, schwedisches Filtrirpapier filtrirt.

Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge**, Zürich.

Diese natürlich ausserordentlich wichtige Prüfung ist verhältnissmässig sehr einfach und kann hier um so kürzer behandelt werden, als die betreffenden Methoden an verschiedenen anderen Stellen dieses Werkes beschrieben sind; vgl. auch S. 788.

Die in früheren Jahren für obigen Zweck allgemein übliche und auch heut noch von Nichtchemikern (Maschineningenieuren u. s. w.) viel ausgeführte Prüfung ist die Härtebestimmung nach dem Clark'schen Seifenverfahren, welche S. 708 ff. beschrieben ist. Die Chemiker üben heut diese Methode nur wenig aus, denn sie ist überhaupt gar kein wissenschaftliches, auf ein bestimmtes Resultat hindeutendes Verfahren, sondern eine roh-empirische Probe, die für die wichtigsten Fälle keine brauchbaren Schlüsse zu ziehen gestattet. Die Resultate sind unter verschiedenen Umständen nicht direkt vergleichbar und die empirischen Korrektionen (S. 710) recht unsicher. Aber auch wenn wir diese gelten lassen wollen, so bleibt noch immer der schwere Uebelstand bestehen, dass wir nie wissen können, wie viel der „Härte" auf Kalk, auf Magnesia, auf Karbonate und Sulfate kommt. Wollen wir dies etwas besser, aber auch nur mit roher Annäherung erfahren, so müssen wir neben der Bestimmung der Gesammthärte auch diejenige der Permanenthärte (S. 711) vornehmen, wodurch selbst ein Zeitgewinn für diese Methode illusorisch wird.

Der Chemiker nimmt also besser folgende Proben vor.

1. Titriren auf Gesammt-Alkalinität durch $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalsalzsäure, wobei man 200 ccm des Wassers anwendet, und mit Methylorange in der Kälte titrirt; der Endpunkt der Reaktion ist die erste, ganz schwache Röthung, wie sie in mit Kohlensäure gesättigtem

reinem Wasser entsteht (S. 69). Das Resultat wird ausgedrückt in Gramm von Calciumkarbonat auf 1 Liter Wasser; also zeigt (bei Anwendung von 200 ccm Wasser) jedes verbrauchte ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure immer 0,050 g $CaCO_3$ im l. Dies ist gleichzeitig so gut wie identisch mit der „vorübergehenden" Härte des Clark'schen Verfahrens, indem wir, um französische Härtegrade zu erhalten, bei Anwendung von 200 ccm Wasser einfach die verbrauchten ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure mit 5 multipliciren müssen, da ein ccm 0,010 g $CaCO_3$ anzeigt, während ein französischer Härtegrad = 1 $CaCO_3$ in 100 000 oder 0,010 g im Liter bedeutet. Für deutsche Härtegrade (= 1 CaO in 100 000) multipliciren wir die gebrauchten ccm mit 2,8; für englische (= 1 $CaCO_3$ in $^1/_{0000}$ Wasser) mit 3,5. Die Gesammthärte (in französischen Graden) kann man gleich dem Glührückstande (S. 708) annehmen, wenn man diesen in mg pro 100 ccm berechnet; vgl. S. 714. Die Umwandlung in deutsche Grade geschieht dann durch Multiplikation mit 0,56, in englische mit 0,7.

Natürlich rührt die „Alkalinität" nicht nur von Calciumkarbonat, sondern, wenn auch stets in geringerem Grade (manchmal nur ganz unbedeutend), von Magnesiumkarbonat her. Auch Natriumkarbonat würde natürlich mit angezeigt, doch braucht man bei gewöhnlichen Wässern hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da es nur in „Mineralwässern" an bestimmbaren Mengen vorkommen wird. Allerdings kann es in mit Soda gereinigtem Wasser in grösserer Menge vorkommen und wird dann wie folgt annähernd bestimmt. Man kocht das Wasser (unter Ersatz des verdampfenden) bis zur Zersetzung der Bikarbonate, filtrirt und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrats, der nun vorzugsweise das im Wasser vorhandene Natriumkarbonat anzeigt, allerdings nicht genau, da auch nach dem Kochen kleine Mengen von Calciumkarbonat (0,036 g im l) und Magnesiumkarbonat (0,100 g im l) gelöst bleiben.

2. Zur Bestimmung der sämmtlichen vorhandenen alkalischen Erden (des Kalkes und der Magnesia) versetzt man 200 ccm des Wassers mit Ueberschuss von Sodalösung, dampft ein, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in $^1/_5$ N.-Salzsäure und titrirt mit $^1/_5$ N.-Natron und Methylorange zurück. Man muss aber auch hier zunächst die Magnesia als Kalk verrechnen; also jedes ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure (bei Anwendung von 200 ccm Wasser) = 0,028 g CaO im l.

3. Zur Prüfung auf Sulfate (man kann diese ohne Fehler als im Zustande von Calciumsulfat bestehend berechnen) versetzt man 200 ccm des Wassers mit Wasser und Chlorbaryumlösung. Entsteht nach einigen Stunden mehr als eine unwägbare Trübung, so bestimmt man die Schwefelsäure gewichtsanalytisch nach S. 246 oder maassanalytisch nach S. 248 f.; bei den geringen Mengen des $BaSO_4$-Niederschlags nimmt

die erstere Methode kaum mehr Zelt als die zweite in Anspruch, während sie doch viel genauer ist.

Man verrechnet nun den nach No. 3 gefundenen Kalk des Calciumsulfats auf den in No. 2 gefundenen Gesammtgehalt an alkalischen Erden und zieht ihn davon ab, so dass die Differenz nur die Karbonate vorstellt. Dabei rechnet man natürlich für je 56 CaO, ermittelt aus No. 3—4, immer 100 $CaCO_3$. Dies giebt eine Kontrole für die Bestimmung der Karbonate nach No. 1. Bei Anwesenheit nicht zu vernachlässigender Mengen von Magnesia bleibt nichts übrig, als die Magnesia in bekannter Weise gewichtsanalytisch zu bestimmen, also nach Abscheidung des Kalks (als Oxalat) in Form von Pyrophosphat, da brauchbare kürzere Methoden nicht bestehen.

Auf diese Prüfungen kann man sich in den allermeisten Fällen beschränken; nur bei eisenhaltigen Wässern kommt noch eine entsprechende Prüfung hinzu, und zwar am besten, da die Menge des Eisens für andere Methoden meist zu gering sein wird, die kolorimetrische (S. 325). Sollte ausnahmsweise zu viel Eisen für diese vorhandensein, so wird man es, eventuell nach Reduktion durch Zink, mit Chamäleon titriren (S. 97).

Nur in Ausnahmefällen wird man auch das Chlornatrium zu bestimmen brauchen, was bei sehr kleinen Mengen besser gewichtsanalytisch, bei etwas grösseren maassanalytisch nach S. 114 geschehen kann.

Endlich sei noch erwähnt, wie man besondere Proben anstellt, um die für die Reinigung des Wassers mit Kalk und Soda zu verwendenden Mengen beider Substanzen zu ermitteln.

1. Man versetzt 200 ccm des Wassers mit klarem Kalkwasser, dessen Titer gegen $^1/_5$N.-Salzsäure mit Phenolphtaleïn festgestellt ist. Das zu prüfende Wasser wird ebenfalls mit Phenolphtaleïn versetzt und das Kalkwasser zugesetzt, bis die erste, kurze Zeit bleibende Röthung eintritt. Hierbei wird Kalk verbraucht, nicht allein zur Umwandlung von Calciumbikarbonat in normales Karbonat, sondern auch zur Sättigung der freien Kohlensäure und zur Fällung von organischen Substanzen etc., was aber im Grossen ganz ebenso nöthig ist, so dass obige Probe den auch im Grossen zu gebenden Kalkzusatz anzeigt.

2. Die bei No. 1 bleibende trübe Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat mit $^1/_5$ N.-Natriumkarbonatlösung versetzt, deren Ueberschuss durch Filtriren und Rücktitriren mit $^1/_5$ N. - Salzsäure ermittelt wird. Hierdurch findet man die Menge der Soda, welche man ausser dem Kalkwasser im Grossen zusetzen muss, um das Calciumsulfat zu zersetzen.

Ein ganz ähnliches Verfahren, aber mit komplicirterer Ausführung, beschreiben Vignon und Meunier, Compt. rend. **128**, 683 (Chem. Centralbl. 1899, I, 901).

Abwässer.

Von

Dr. **E. Haselhoff,**

Abtheilungsvorsteher der landw. Versuchsstation Münster i. W.

Die Abwässer besonders der chemischen Gross- und Kleinindustrie sind so ausserordentlich verschieden, dass es kaum durchführbar erscheint, die Methoden für eine analytische Prüfung derselben in kurz gedrängter Form anzugeben.

Man kann die Abwässer unterscheiden als solche mit vorwiegend mineralischen Bestandtheilen und als solche mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen. Die Untersuchung der Abwässer ersterer Art ist im Wesentlichen dieselbe, wie bei Trinkwasser, indem dabei nur der durch die betreffende Industrie bedingte abnorme Bestandtheil besonders zu berücksichtigen ist. Die Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen erfordern verschiedentlich andere Untersuchungsmethoden, als wie gewöhnliches Wasser und müssen diese abweichenden Methoden näher besprochen werden.

Bevor ich jedoch auf die Untersuchung der Abwässer eingehe, will ich kurz vorausschicken, auf welche Bestandtheile bei den verschiedenen Abwässern im Wesentlichen zu achten ist, wobei ich die Bemerkung nicht unterlassen will, dass bei der Verschiedenheit der Abwässer diese Angaben auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können[1]).

I. Abwässer mit vorwiegend mineralischen Bestandtheilen aus:

1. Steinkohlengruben: Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium, Ferro- und Ferrisulfat, freie Schwefelsäure.

2. Strontianitgruben: Strontiumbikarbonat.

---

[1]) J. König: Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. J. Springer, Berlin. 2. Aufl. 1899.

3. Salinen und Soolquellen: Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlormagnesium.

4. Chlorkaliumfabriken, Salzsiedereien, Chlorkalkfabriken: Chlorcalcium, Chlormagnesium und in letzterem Falle ausserdem Manganchlorür.

5. Schwefelkiesgruben, Schwefelkieswäschereien, Schuttfeldern von Steinkohlenzechen: freie Schwefelsäure, Ferrosulfat und bisweilen Zinksulfat.

6. Zinkblendegruben, Galmeigruben, Zinkblendepochwerken: Zinksulfat, Zinkbikarbonat.

7. Drahtziehereien: Je nach der Beizflüssigkeit: freie Schwefelsäure oder freie Salzsäure und Ferro- und Ferrisulfat oder Ferro- und Ferrichlorid.

8. Verzinkereien: freie Salzsäure, Ferrochlorid.

9. Messinggiessereien, Silberbeizereien: freie Schwefelsäure, Kupfersulfat.

10. Kiesabbrände: Je nach dem verwendeten Material die Sulfate von Eisen, Zink oder Kupfer, freie Schwefelsäure.

11. Soda- und Potaschefabriken: Schwefelcalcium, Schwefelnatrium, Natrium- und Calciumpolysulfide, Chlorcalcium, freier Kalk.

12. Schlackenhalden: Schwefelcalcium, Schwefelnatrium.

13. Bleichereien: Chlorcalcium, unterchlorigsaures Calcium.

14. Gasfabriken: Schwefelcalcium, Schwefelammonium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Phenol.

15. Blutlaugensalzfabriken: Schwefel- und Cyanverbindungen.

16. Farbenfabriken, Färbereien: neben Farbstoffen besonders Beizen, Zink-, Zinn-, Blei-, Kupfer- und Chromoxyd, Antimon, Arsen.

17. Galvanisirungsanstalten: Cyankalium.

II. Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen.

Hierhin gehören die städtischen Abwässer, die Abgänge aus Schlachthäusern, Zucker- und Stärkefabriken, Bierbrauereien, Brennereien, Molkereien, Strohpapierfabriken, Wollwäschereien, Tuchfabriken, Leimsiedereien, Gerbereien u. s. f.

Bei allen diesen Wässern handelt es sich besonders um die suspendirten und gelösten organischen Stoffe, um die Menge des zur Oxydation dieser Stoffe nothwendigen Sauerstoffs und um den Gehalt an Stickstoff in seinen verschiedenen Formen. Im Einzelnen ist noch bei Bierbrauereien- und Brennereiabwässern auf Hefezellen und ferner auf Gummi und Zucker Rücksicht zu nehmen. Letztere beiden Bestandtheile sind auch in den Abgängen der Stärkefabriken zu beachten. Die Abwässer aus Wollwäschereien und Tuchfabriken sind noch besonders

auf Fette, Seifen und Arsen zu prüfen. Auch bei den Abwässern aus Gerbereien ist eine Prüfung auf Arsen nothwendig.

Diese kurze Uebersicht giebt uns ein ungefähres Bild von der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Abwässer. Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dass selbst in demselben Betriebe die Abwässer nicht immer von gleicher Zusammensetzung sein können, ja dass es vorkommen kann, dass sich die Zusammensetzung der Abwässer eines Betriebes sogar innerhalb kurzer Zeiträume mehrmals ändert. Daraus folgt, wie ausserordentlich wichtig es für die richtige Beurtheilung eines Abwassers ist, dass die Proben desselben für die Untersuchung sachgemäss entnommen werden. In der falschen Probenahme ist viel öfter der Grund für eine unrichtige Beurtheilung eines Abwassers zu suchen, als in der Untersuchung selbst.

Probenahme.

Es ist selbstverständlich, dass die für die Probenahme verwendeten Gefässe (Flaschen) und Korke rein sein müssen; Flaschen und Korke werden weiterhin noch mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals aus- und abgespült, bevor man die Flaschen mit dem betreffenden Wasser füllt.

Für die Untersuchung sind in jedem Falle von einem Wasser 2—4 l zu entnehmen.

Sobald es sich um eine für Gerichte und Verwaltungsbehörden erforderliche Begutachtung eines Abwassers handelt, können nur die von dem Sachverständigen selbst entnommenen Proben maassgebend sein.

Bei der Probenahme eines Abwassers kommt es vor allem darauf an, dass die entnommene Probe auch wirklich eine gute Durchschnittsprobe des Abwassers darstellt. Es ist deshalb nothwendig, festzustellen, ob das Abwasser ständig und stets in derselben Zusammensetzung abfliesst, oder ob sich die Zusammensetzung im Laufe des Tages ändert oder schliesslich ob das Abwasser nur zeitweise und nicht beständig den ganzen Tag über abfliesst.

Im ersteren Falle, wo das Abwasser den ganzen Tag über in gleicher Beschaffenheit abfliesst, ist es gleichgiltig, zu welcher Tageszeit die Probe entnommen wird.

Aendert sich aber die Zusammensetzung tagsüber, so wird man zweckmässig in der Weise verfahren, dass man innerhalb kurzer Zwischenräume (etwa alle 10—15 Minuten) Proben mittels eines Schöpfgefässes nimmt, diese Einzelproben in einem grösseren gut gereinigten und darauf mit dem betreffenden Abwasser wiederholt ausgespülten Fasse sammelt.

nach Beendigung der Probenahme gut durchmischt und von diesem gesammelten Wasser nun eine Probe für die Untersuchung entnimmt. Man kann in diesem zweiten Falle auch in der Weise verfahren, dass man alle 10—15 Minuten während etwa 2 Stunden und zu verschiedenen Tageszeiten Einzelproben entnimmt, diese letzteren später zusammenmischt und dieses Gemisch zur Untersuchung verwendet.

Wenn das Abwasser nur zu gewissen Tageszeiten abgelassen wird, so muss eben zu dieser Zeit die Probe entnommen werden. Wechselt die Zusammensetzung, so ist während jeden Ablassens des Wassers eine Probe zu entnehmen und das Gemisch der Einzelproben im Verhältniss der absoluten Wassermengen zur Untersuchung zu verwenden.

Hat die Untersuchung den Zweck, die Wirkung eines Reinigungsverfahrens festzustellen, so ist darauf zu achten, dass das gereinigte abfliessende Wasser auch dem ungereinigten Abwasser entspricht. Um dieser Forderung zu genügen, ist zu ermitteln, wieviel Zeit das Abwasser zum Durchfliessen der Reinigungsanlage gebraucht; dieselbe Zeit muss auch zwischen dem Anfang der Probenahme des ungereinigten Wassers und dem Anfang der Probenahme des gereinigten Wassers liegen. Selbstredend ist bei der Entnahme der Probe des gereinigten Wassers genau in derselben Weise zu verfahren, wie die Probenahme des ungereinigten Wassers gehandhabt ist.

Bei dem Einfluss eines Abwassers in einen öffentlichen Flusslauf handelt es sich meistens um den Nachweis, ob das Flusswasser durch die Aufnahme des Abwassers eine für bestimmte Zwecke schädliche Beschaffenheit angenommen hat. Der Nachweis von schädlichen Bestandtheilen in dem Abwasser genügt hier allein nicht. Man hat in diesem Falle einmal oberhalb und ferner unterhalb der Einmündungsstelle Proben zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, dass das Wasser oberhalb der Einmündungsstelle nicht in Folge Rückstaues mit dem betreffenden Abwasser vermischt ist; ferner ist zu berücksichtigen, ob nicht etwa schon oberhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers irgend welche Zuführung von Abwässern zu dem Flusslauf stattgefunden hat. Die Probeentnahme unterhalb der Einmündungsstelle darf erst an der Stelle des Flusslaufes stattfinden, wo eine vollkommene Vermischung des Abwassers mit dem Flusswasser eingetreten ist. Letztere wird durch Krümmungen im Flusslauf, Stauwerke, Sträucher u. s. f. gefördert. Bei einem ruhigen Flusslauf mit geringer Stromgeschwindigkeit kann eine gute Durchmischung unter Umständen erst nach meilenweitem Fliessen eintreten. Auch bei der Probenahme unterhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers ist festzustellen, ob nicht zwischen der Einmündungs- und Probenahmestelle noch andere Zuflüsse zu dem Flusslaufe vorhanden sind; ist letzteres der Fall, so

sind von jedem Zuflusse Proben zu entnehmen und in sachgemässer Weise zu untersuchen.

Es empfiehlt sich, von den beiden Seiten und aus der Mitte des Flusslaufes, von der Oberfläche und aus grösserer und geringerer Tiefe des Wassers Proben zu entnehmen, diese Einzelproben zu mischen und diese zusammengemischte Probe für die Untersuchung zu verwenden. Eine derartig vertheilte Entnahme von Proben ist besonders bei stillstehenden Gewässern, bei Teichen oder Seen angebracht.

In manchen Fällen, besonders bei einem fliessenden Gewässer mit vielen, rasch wechselnden Zuflüssen von Abwässern, kann man auch die Grösse der Beeinflussung bezw. der Verunreinigung durch ein Abwasser in der Weise finden, dass man neben der jedesmaligen Zusammensetzung die Menge des Wassers sowohl des Flusses, wie der einzelnen Zuflüsse bestimmt und hieraus die Grösse der Verunreinigung bei Niedrig-, Mittel- und Hochwasser berechnet. Die Wassermengen lässt man am zweckmässigsten durch einen Hydrotechniker feststellen.

Unter Umständen giebt auch die Untersuchung des Schlammes oder der auf Steinen und Pflanzen haftenden Ueberzüge oder der beschädigten Pflanzen und Bäume oder der eingegangenen Fische Aufschluss über die Ursache einer etwaigen Verunreinigung. Auch die Fauna und Flora der Gewässer ist bei der Probenahme zu beachten.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung hat sich nur auf diejenigen Bestandtheile zu erstrecken, welche für die vorgelegte Frage in Betracht kommen.

Vorprüfung an Ort und Stelle.

Die Vorprüfung an Ort und Stelle hat sich auf folgende Punkte zu richten:

1. Aeusseres Ansehen des Wassers; ob klar, getrübt, gefärbt etc. Inwieweit ein getrübtes oder gefärbtes Wasser schädlich ist, kann erst durch die Untersuchung der die Trübung verursachenden Schwebestoffe festgestellt werden; das trübe Aussehen eines Wassers an sich ist nicht entscheidend für die Frage, ob ein Wasser schädlich ist oder nicht.

2. Geruch; ob nach Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Rüben, Hefenwasser etc.

3. Reaktion, welche durch Lackmuspapier zu ermitteln ist, indem man letzteres direkt in das fliessende Wasser hält.

4. Temperatur, welche man in der Weise bestimmt, dass man ein empfindliches Thermometer so lange in das fliessende Wasser hält, bis der Stand des Quecksilbers konstant ist.

5. Salpetrige Säure; es genügt, die qualitative Prüfung mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure oder mit Metaphenylendiamin.

6. Freie Gase und flüchtige Säuren. Sollen Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure u. s. w. quantitativ bestimmt werden, so müssen dieselben entweder an Ort und Stelle bestimmt oder doch so gebunden werden, dass dieselben auf dem Transport keine Veränderung erleiden. So kann Sauerstoff nach der Methode von Winkler, Kohlensäure durch Zusatz von kohlensäurefreiem Kalkwasser, Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Kadmiumchlorür oder arsenigsaurem Natrium und Alkali, Salzsäure durch Silberlösung u. s. w. gebunden werden, und die weitere Untersuchung, wie unten näher angegeben, im Laboratorium ausgeführt werden.

7. Die bakteriologische Untersuchung muss an Ort und Stelle am besten in Petri'schen Schalen angestellt und später im Laboratorium fortgesetzt werden.

Untersuchung im Laboratorium.

Die Untersuchung im Laboratorium hat stets möglichst bald nach der Probenahme zu erfolgen, besonders dann, wenn das Abwasser viele organische Stoffe enthält; denn diese organischen Stoffe zersetzen sich leicht, indem einerseits organische Stoffe gasificirt, andererseits suspendirte organische Stoffe gelöst oder unlösliche organische Stoffe ausgeschieden werden. Kann die Untersuchung nicht sofort nach der Probenahme ausgeführt werden, so ist hierauf bei der Beurtheilung des Wassers Rücksicht zu nehmen.

Die vorerwähnten Vorprüfungen an Ort und Stelle sind möglichst zu wiederholen und zu kontroliren. Bezüglich des Geruches sei hier darauf hingewiesen, dass derselbe häufig erst durch Erwärmen auf 40—50°, oder durch Umschwenken einer kleinen Probe in einem Becherglase bemerkbar wird.

Die Untersuchung der entnommenen Proben hat stets nach denselben Methoden zu erfolgen; gegebenenfalls sind die anzuwendenden Methoden von den betreffenden Chemikern zu vereinbaren. Die im Nachfolgenden angegebenen Methoden werden bei den vielfachen Untersuchungen von Abwässern an der hiesigen Versuchsstation angewendet und haben sich bisher als zuverlässig erwiesen.

1. Bestimmung des Abdampfrückstandes und des Glühverlustes.

200 ccm Wasser werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105—110° C. eine Stunde lang getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Darauf glüht man den Abdampfrückstand in der Platinschale, befeuchtet den Glührückstand mit Ammoniumkarbonat und glüht nochmals schwach. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Krystallwassers ziemlich genau die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe; der Glührückstand giebt die Menge der wasserfreien Mineralstoffe an.

2. Bestimmung der suspendirten und gelösten organischen und unorganischen Stoffe.

Je nach dem Gehalt an suspendirten Stoffen werden 200—1000 ccm Wasser durch ein vorher ausgewaschenes, bei 100 — 105° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, das Filter darauf mit destillirtem Wasser zweimal nachgewaschen, bei 100—105° C. getrocknet, gewogen, eingeäschert und die Asche wieder gewogen. Der Gesammtrückstand giebt die Menge der suspendirten organischen und unorganischen Stoffe an, die Asche vermindert um die Filterasche die Menge der unorganischen Stoffe und die Differenz dieser beiden die Menge der organischen Stoffe.

Zur näheren Feststellung der vorhandenen Mineralstoffe wird die Asche in Salzsäure bezw. Salpetersäure gelöst und die Lösung in der üblichen Weise untersucht.

Zur Bestimmung der gelösten Stoffe wird mit dem oben erhaltenen Filtrat inkl. Waschwasser oder mit einem aliquoten Theile desselben, wie unter 1. angegeben ist, verfahren.

Wenn das Wasser schlecht filtrirt, so dass eine Veränderung des Wassers während der Filtration zu befürchten ist, so verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man einen Theil des gut gemischten Wassers durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und in je 200 ccm dieses filtrirten und ferner auch in 200 ccm des unfiltrirten ursprünglichen Wassers den Abdampfrückstand und Glühverlust in der unter 1 angegebenen Weise ermittelt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrirten und filtrirten Wassers giebt die Menge der suspendirten organischen Stoffe, die Differenz der Glührückstände des unfiltrirten und filtrirten Wassers die Menge der suspendirten anorganischen Stoffe an. Die

gelösten organischen und anorganischen Stoffe ergeben sich aus dem Glühverlust und Glührückstand des filtrirten Wassers.

Wenn ein freien Kalk enthaltendes Abwasser vorliegt, so leitet man erst überschüssige Kohlensäure ein und verfährt dann wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesammtrückstand in Abzug.

8. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener.

Beim Eindampfen des Wassers verflüchtigt sich ein grosser Theil der organischen Stoffe; die zurückbleibenden nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen kann man durch Oxydation mit Chromsäure und Auffangen der gebildeten Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat bestimmen. Zu dem Zwecke dampft man je nach dem Gehalt an organischen Stoffen 100—1000 ccm des filtrirten Abwassers auf 20—30 ccm ein, indem man etwa vorhandenen freien Kalk vorher an Kohlensäure bindet. Die eingedunstete Flüssigkeit giebt man in einen Kolben, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt, saugt die Luft in dem Kolben mehrmals ab, um die Kohlensäure zu entfernen, und lässt erkalten. Darauf giebt man 10 g gepulvertes saures chromsaures Kalium oder 5 g Chromsäure hinzu, verschliesst den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr bis auf den Boden der Flasche geht, während durch die andere Oeffnung ein Gasableitungsrohr führt, welches mit Chlorcalciumröhren und schliesslich mit dem gewogenen Kaliapparat verbunden ist. Durch das Trichterrohr giebt man ein Gemisch von 30 ccm konc. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser, erwärmt anfangs schwach auf 40—50° C., nachher beim Aufhören der Gasentwickelung etwa 20 Minuten lang auf 90—95° C. und schliesslich kurze Zeit zum Sieden. Darauf wird 15 Minuten lang kohlensäurefreie Luft durchgeleitet.

Die Menge der gefundenen Kohlensäure mit 0,2777 multiplicirt giebt den organisch gebundenen Kohlenstoff.

4. Verbrauch an Chamäleon bezw. Oxydirbarkeit.

Die Bestimmung der durch Kaliumpermanganat oxydirbaren Stoffe erfolgt stets im filtrirten Wasser. Bei vergleichenden Untersuchungen von gereinigtem und ungereinigtem Wasser ist die Verdünnung zweckmässig so zu wählen, dass zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung verwendet wird. Die Verdünnung ist so vorzunehmen, dass die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 ccm dieser Chamäleonlösung noch geröthet bleibt. Man führt die Bestimmung sowohl in saurer Lösung (nach

Kubel) wie auch in alkalischer Lösung (nach Schulze) aus. Das erstere Verfahren ist einfacher und giebt etwas konstantere Zahlen, bei dem anderen Verfahren ist aber die Mineralisirung der organischen Substanzen eine vollständigere.

Bei der Ausführung der Bestimmungen verfährt man in folgender Weise:

a) 100 ccm des zu untersuchenden, bezw. verdünnten Wassers werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und mit 10 bezw. 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung versetzt, darauf erhitzt und vom Beginn des Kochens an gerechnet genau 5 Minuten lang gekocht. Darauf giebt man 10 ccm bezw. 20 ccm einer $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung hinzu, lässt einige Minuten stehen, bis sich die ausgeschiedenen Flocken von Manganoxydul-oxyd gelöst haben und titrirt so lange mit $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung, bis eine schwache Röthung auftritt. Die Anzahl der jetzt verbrauchten Kubikcentimeter Chamäleonlösung giebt uns ein Maass für die vorhandene Menge organischer Substanz. (Genaueres S. 717.)

b) 100 ccm des zu untersuchenden bezw. verdünnten Wassers werden mit $^1/_2$ ccm Natronlauge (1 : 2) und darauf mit 10 bezw. 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung versetzt, sodann 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten auf 50—60° C. mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und 10 ccm bezw. 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung versetzt und nunmehr wie unter a) titrirt.

Aus den in dieser Weise erhaltenen Zahlen für die zur Oxydation der organischen Stoffe nothwendige Menge Kaliumpermanganat kann man die im Wasser vorhandene Menge organischer Stoffe in verschiedener Weise zum Ausdruck bringen. Angenommen, es entsprechen 10 ccm Chamäleonlösung genau 10 ccm Oxalsäurelösung und es sind von ersterer 10 ccm durch ursprünglichen Zusatz und 5 ccm durch nachheriges Zurücktitriren verbraucht, so erfordern die in 100 ccm des untersuchten Wassers vorhandenen organischen Stoffe zur Oxydation 5 ccm Chamäleonlösung oder pro 1 Liter:

$$0{,}316 \times 5 \times 10 = 15{,}8 \text{ mg Kaliumpermanganat,}$$
$$\text{oder } 0{,}08 \times 5 \times 10 = 4{,}0 \text{ mg Sauerstoff}^1).$$

5. Alkalinität.

Die Alkalinität eines Wassers kann durch freien Kalk, Ammoniak etc. bedingt sein. Dieselbe wird durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt,

[1]) Wenn man nach Wood und Kubel als Norm annimmt, dass 1 Gewichtstheil Kaliumpermanganat im Allgemeinen 5 Gewichtstheilen organischer Substanz entspricht, so enthält 1 Liter Wasser:

$$1{,}58 \times 5 \times 10 = 79{,}0 \text{ mg organische Stoffe.}$$

und zwar giebt man dieselbe in mg Ca O pro 1 Liter bezw. in mg der vorherrschenden Base an[1]).

6. Freie Säure.

Die freien Säuren lassen sich unter Anwendung von Lackmustinktur als Indikator mit $^1/_{10}$ Normallauge titriren, sobald das Wasser nur Alkalien oder Erdalkalien als Basen enthält. Sind auch Metalloxyde (Eisen, Zink, Kupfer) vorhanden, so muss man die Gesammtmenge der Säuren und Basen bestimmen, auf Salze umrechnen und den verbleibenden Rest als freie Säure annehmen. Hierbei nimmt man diejenige Säure als ungebunden an, welche nach der Natur des Abwassers als im Ueberschuss vorhanden anzusehen ist.

7. Ammoniak.

Die qualitative Prüfung eines Wassers auf Ammoniak erfolgt in der Weise, dass man etwa 100 ccm nach Zusatz von $^1/_2$ ccm Natronlauge und 1 ccm Natriumkarbonatlösung nach dem Absetzen des Niederschlages mit Nessler's Reagens (S. 722) versetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks tritt eine schwachgelbe bis rothbraune Färbung bezw. Fällung ein.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks kann man entweder ein bestimmtes Volumen Abwasser mit gebrannter Magnesia destilliren und das übergehende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auffangen oder aber eine kolorimetrische Bestimmung ausführen. Der Nachtheil der ersteren Bestimmungsart liegt darin, dass die stickstoffhaltigen organischen Substanzen zersetzt werden und in Folge dessen die Resultate zu hoch ausfallen können.

Das kolorimetrische Verfahren (Nesslerisiren, S. 723) eignet sich aber nur bei nicht zu grossen Mengen Ammoniak, da anderenfalls das Abwasser stark zu verdünnen ist und hierdurch zugleich auch der Beobachtungsfehler entsprechend vergrössert wird. Bei dem kolorimetrischen Verfahren ist die jedesmalige Herstellung der Farbentöne aus Lösungen von bekanntem Ammoniakgehalt umständlich; diesem Uebelstande ist durch ein Kolorimeter mit fester Farbenskala, wie sie J. König hat herstellen lassen, abgeholfen[2]).

Das Kolorimeter besteht aus 6 Farbenstreifen, welche je die Färbung bei einem bestimmten Ammoniakgehalt angeben; dasselbe ist um eine Achse drehbar. In einen seitlich angebrachten Schirm wird

[1]) Besser nimmt man $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ N.-Salzsäure und als Indikator nicht Phenolphtaleïn, sondern Methylorange, da Abwässer auch alkalische Karbonate enthalten können und bei Ammoniak Phenolphtaleïn nicht brauchbar ist; vgl. S. 73. G. L.

[2]) Chem. Zeit. 1897, No. 60.

der Cylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt; als Cylinder werden die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben. In den Cylinder giebt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebene Menge Reagentien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Cylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm Wasser in einem verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7 Theile reiner krystallisirter Soda in 5 Theilen Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1 Theil Natriumhydrat in 2 Theilen Wasser) versetzt, durchgeschüttelt und zum Absetzen zurückgestellt. Die überstehende Flüssigkeit giesst man klar ab in den Hehner'schen Cylinder; ist die Flüssigkeit nicht klar, so muss dieselbe durch ein vorher durch Auswaschen von Ammoniak befreites Filter filtrirt werden. Zu den 100 ccm der Flüssigkeit im Hehner'schen Cylindern fügt man 1 ccm Nessler's Reagens; tritt gleich eine starke, ins Röthliche gehende Färbung ein, so nimmt man 2 ccm derselben, mischt gut und setzt den Cylinder mit der Flüssigkeit in den Schirm, um die Färbung mit den Farbentönen des Kolorimeters zu vergleichen. Würde die Stärke der Färbung über den höchsten Farbenton hinausgehen, so hat man die Versuchsflüssigkeit entsprechend zu verdünnen.

8. Salpetrige Säure.

Zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure[1]) benutzt man das klare oder das durch Zusatz von 3 ccm Sodalösung (1 : 3), 0,5 ccm Natronlauge (1 : 2) und mit einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10) geklärte Wasser. Man versetzt etwa 50 ccm Wasser mit $^1/_2$ ccm Zinkjodidstärkelösung, mischt, giebt 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und mischt wieder. Je nachdem die Blaufärbung sogleich oder erst nach einigen Minuten eintritt, ist viel oder wenig salpetrige Säure vorhanden; eine nach etwa 5 Minuten auftretende Blaufärbung kann auch durch organische Substanz und Ferrisalze veranlasst werden. Letztere Fehlerquelle wird bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung von Metaphenylendiamin vermieden. Mit 1 ccm dieser Lösung werden in einem hohen Glascylinder 100 ccm Wasser nach Zusatz von 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden ist, entsteht eine braune bis gelbbraune, selbst röthliche Färbung eines Azofarbstoffes.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt am besten auf kolorimetrischem Wege. Auch hier leistet das auf Veranlassung von J. König in ähnlicher Weise wie für die Ammo-

[1]) Vgl. auch S. 321 u. 728.

niakbestimmung hergestellte Kolorimeter sehr gute Dienste. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt man 100 ccm des zu untersuchenden klaren oder in obiger Weise geklärten Wassers in den Hehner'schen Cylinder, setzt 3 ccm der Zinkjodidstärkelösung, sowie 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und beobachtet die Färbung. Hierbei ist zu beachten, dass die Stärke des Farbentones ganz von der Zeit der Beobachtung abhängt, und es deshalb angebracht ist, dass jeder Beobachter durch einen einmaligen Versuch feststellt, wieviel Zeit der Beobachtung in Minuten nothwendig ist, damit sich der Farbenton der Normalnitritlösung mit den Tönen der Farbenskala deckt. Diese Zeit muss dann auch der Beobachter bei der Prüfung eines zu untersuchenden Wassers einhalten. Tritt sogleich eine sehr starke Blaufärbung ein, so muss man in entsprechender Weise verdünnen. Bleibt die Reaktion nach 5—6 Minuten aus, so erhöht man den Zusatz an Schwefelsäure um 2 ccm und beobachtet wieder nach einigen Minuten[1]).

9. Salpetersäure.

1 Liter Wasser wird unter Zusatz von salpetersäurefreier Kalilauge und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf 50 ccm verdampft. In dem Rückstand kann man den Nitratstickstoff entweder nach der Zinkeisenmethode oder nach Ulsch oder nach Schulze-Tiemann bestimmen[2]).

Die Zinkeisenmethode, welche im Wesentlichen eine Reduktion des Nitratstickstoffes zu Ammoniak in alkalischer Lösung ist, ist bei der vorhandenen alkalischen Flüssigkeit die zweckmässigste. Man fügt hierbei zu der eingedampften Flüssigkeit noch etwas salpetersäurefreies Aetzkali, ferner 75 ccm Spiritus und 4 g Zink- und Eisenstaub; ausserdem zur Verhinderung des Schäumens etwas gereinigte Thierkohle. Darauf verbindet man den Kolben unter Einschaltung geeigneter Abkühlungsvorrichtungen mit einer Vorlage, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält. Man lässt 3—4 Stunden stehen, sodass die erste heftige Wasserstoffentwickelung vorüber ist, und destillirt nun mit einer kleinen Flamme. Sobald aller Spiritus überdestillirt ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, kann die Destillation unterbrochen werden. Die überschüssige vorgelegte Schwefelsäure wird mit Natronlauge zurücktitrirt und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Schwefelsäure die Menge des vorhandenen Nitratstickstoffs berechnet.

O. Böttcher verwendet bei dieser Methode auf 0,5 g Salpeter

[1]) Die genaueste kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure, durch das Griess'sche Reagens, siehe S. 321. G. L.

[2]) Ueber Bestimmungsmethoden für Salpetersäure vgl. S. 273 ff., 323 (kolorimetrische Methode für äusserst kleine Mengen) und 735.

80 ccm Natronlauge von 32° Be. und 5 g Zinkstaub + 5 g Eisenstaub (Ferrum limatum Pulver).

K. Ulsch[1]) reducirt die Salpetersäure in schwefelsäurehaltiger Lösung mittels reducirten Eisens (Ferrum hydrogenio reductum). Nach der Neutralisation setzt man zu der Flüssigkeit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1,35 spec. Gewicht (ungefähr 2 Volumen Wasser und 1 Volumen koncentrirte Schwefelsäure) und 5 g des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum, hängt in den Hals des Kolbens ein spitz ausgezogenes birnenförmiges, oben offenes Glasgefäss von 25 ccm Inhalt und füllt dasselbe mit kaltem Wasser, sodass es gleichsam als Rückflusskühler dient. Darauf erhitzt man den Kolben vorsichtig mit einer ganz kleinen Flamme und schliesslich, sobald die Reaktion schwächer wird, etwa $^1/_2$ Minute zum Sieden. Sodann wird die reducirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und das gebildete Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge in gewohnter Weise bestimmt.

Die Methode von Schulze, modificirt von Tiemann, beruht auf der Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd, Eisenchlorid und Wasser und auf der Messung des gebildeten Stickoxydgases. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des beistehend abgebildeten Apparates.

Das Zersetzungsgefäss *A*, ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt, ist mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrungen die Röhren *b c* und *d e* gehen, die bei *b* und *e* durch die Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *f* verbunden und mit Quetschhähnen versehen sind. *b c* ist bei *c* etwa 2 cm unterhalb des Stopfens zu einer feinen Spitze ausgezogen, während *d e* mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10procentiger ausgekochter Natronlauge gefüllt ist, *C* ein in $^1/_{10}$ ccm getheiltes, mit derselben Natronlauge gefülltes Messrohr.

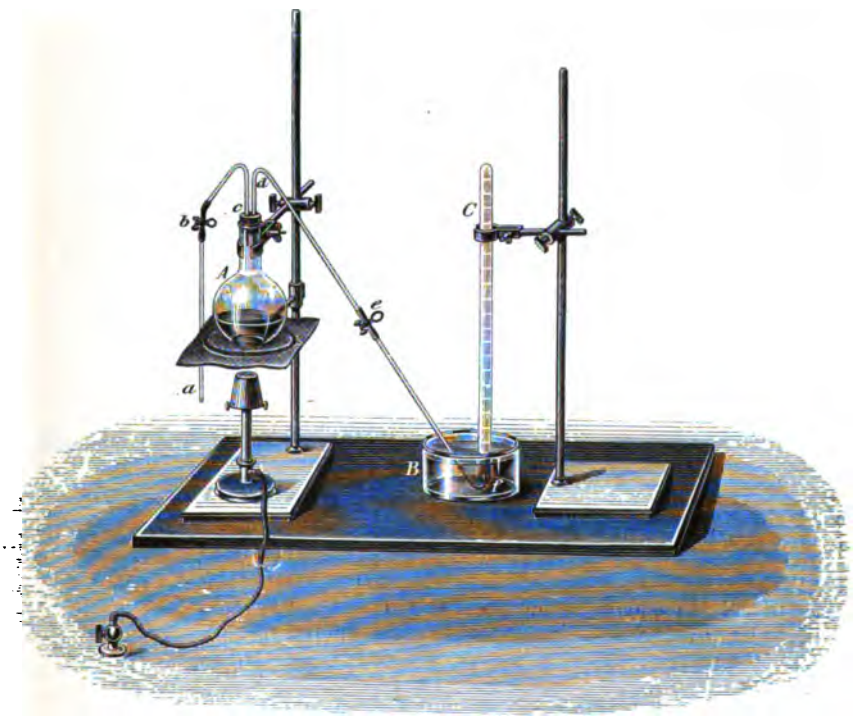
Die Bestimmung der Salpetersäure wird in folgender Weise ausgeführt:

Man spült den eingedampften Rückstand in das Zersetzungsgefäss *A* und dampft die Flüssigkeit weiter bei offener Röhre bis auf 15—20 ccm ein. Darauf taucht man das untere Ende der Röhre *d e f* in das mit 20procentiger Natronlauge gefüllte Gefäss *B* und lässt die Wasserdämpfe durch dieselbe einige Minuten lang entweichen. Haben die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparate vertrieben, so steigt, wenn man den Kautschukschlauch bei *e* mit dem Finger zusammendrückt, die Natronlauge schnell in *e f* zurück und man fühlt einen gelinden Schlag an demselben. Der Quetschhahn bei *e* wird dann geschlossen und das Ein-

[1]) Vgl. über die Methode von Ulsch auch S. 275 ff. und 739.

kochen, während *a b c* offen bleibt, so lange fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 ccm im Zersetzungskolben vorhanden sind. Nachdem der Quetschhahn bei *b* geschlossen, wird die Flamme sofort entfernt und die Röhre *a* mit Wasser vollgespritzt, wobei man darauf zu achten hat, dass kein Luftbläschen bei *b* zurückbleibt. Nun wird die Messröhre *C* über das untere Ende des Rohres *d e f* geschoben, sodass die letztere ungefähr 2 cm in dieselbe hineinragt. Haben sich die Schläuche bei *d* und *e*

Fig. 146.



zusammengezogen, so taucht man die Röhre *a* in ein kleines, mit 20 ccm ausgekochter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes bei *b* ca. 15 ccm derselben in das Zersetzungsgefäss *A* einfliessen. Hierauf taucht man die Röhre *a* in ein anderes, mit ausgekochter Salzsäure gefülltes Gläschen und lässt so viel von derselben nachfliessen, bis die Eisenchlorürlösung aus der Röhre *a b c* verdrängt ist. Man erwärmt nun den Kolben *A* schwach, bis sich die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *e* durch die Finger und lässt dann bei stärker werdendem Druck

das entwickelte Stickoxydgas langsam in die Messröhre *C* steigen. Schliesslich wird stärker und so lange erhitzt, bis sich das Gasvolumen in *C* nicht mehr verändert. Ist dieses erreicht, so entfernt man die Röhre *ef* aus dem Messrohre *C* und bringt dasselbe mittels eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens in einen grossen, mit Wasser gefüllten Glascylinder. Nach halbstündigem Stehen ermittelt man die Temperatur des Wassers, liest den Barometerstand ab und ebenso das Volumen des Stickoxydes, indem man das Rohr an einer Klemme soweit emporzieht, dass die Flüssigkeit in demselben mit derjenigen im Cylinder in gleichem Niveau steht.

Das gefundene Volumen wird nach der Formel $v_1 = \frac{v\,(b - w)}{(1 + 0{\cdot}00366\,t)\,760}$ auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt, wobei v_1 das Volumen bei 0° und 760 mm Barometerstand, v das abgelesene Volumen, b den Barometerstand in mm, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Wassers nach Celsius bedeutet (oder durch die Tabellen No. VI bis VIII). Aus dem gefundenen Volumen erhält man die Salpetersäure in Milligrammen, wenn man v_1 mit 2,413 multiplicirt.

Da im Wasser etwa vorhandene salpetrige Säure bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls als Salpetersäure gefunden wird, so muss man für jeden gefundenen Gewichtstheil salpetriger Säure 1,421 Gewichtstheile Salpetersäure in Abzug bringen.

10. Suspendirter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak.

Je 200 ccm des unfiltrirten und des filtrirten Abwassers — oder bei geringhaltigen Wässern entsprechend grössere Mengen — werden behufs Zerstörung der Salpetersäure in einem Schott'schen Hartglaskolben von 500—600 ccm Inhalt mit etwas saurem schwefligsaurem Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt und bis auf 10—20 ccm eingekocht; darauf versetzt man den Rückstand mit 20 ccm koncentrirter Schwefelsäure und verfährt wie üblich bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Kjeldahl. Die Differenz zwischen dem Stickstoffgehalt des unfiltrirten und des filtrirten Wassers giebt die Menge des in suspendirter Form vorhandenen Stickstoffs, der Stickstoffgehalt des filtrirten Wassers die Menge des in gelöster Form vorhandenen organischen und Ammoniak-Stickstoffs an.

11. Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffs (bezw. des sogenannten Albuminoïd-Ammoniaks).

Die Menge des sogenannten Albuminoïd-Ammoniaks ergiebt sich als die Differenz von dem nach No. 10 gefundenen organischen und Ammoniakstickstoff. Zur direkten Bestimmung verfährt man nach

der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith in folgender Weise[1]): Je nach der vorhandenen Stickstoffmenge werden 1—2 Liter Wasser nach Zusatz von etwas Natriumkarbonat in einer geräumigen Retorte längere Zeit mit vorgelegtem Kühler gekocht, um alles präformirte Ammoniak auszutreiben, und dieses in einer Vorlage aufgefangen. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm einer Lösung zu, welche im Liter 200 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat enthält, und kocht wieder mehrere Stunden. Das entwickelte Ammoniak wird ebenfalls in gewohnter Weise aufgefangen und bestimmt.

12. Schwefelwasserstoff.

Bei einem geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff bestimmt man denselben am besten kolorimetrisch. Zu diesem Zwecke setzt man zu 100 ccm Wasser 1 ccm Nitroprussidnatrium (2 g pro 1 Liter Wasser) und vergleicht die entstehende Violettfärbung mit einer Farbenskala, deren verschiedene Farbentöne einen bestimmten Gehalt an Schwefelwasserstoff angeben.

Die Titration des Schwefelwasserstoffes mit Jodlösung in Wasser mit vielen organischen Stoffen ist nicht genau. Man kommt hier annähernd zum Ziel, wenn man zunächst in einem Vorversuch feststellt, wieviel Jodlösung man bei 200 ccm Wasser annähernd bis zur Blaufärbung gebraucht. Darauf giebt man diese ungefähre Menge titrirter Jodlösung in einen Kolben, setzt rasch 200 ccm des zu untersuchenden Wassers zu, schüttelt gut durch, setzt Stärkelösung zu und lässt noch so viel Jodlösung zufliessen, bis die Blaufärbung eintritt.

Man kann auch das Abwasser mit ammoniakalischer Silberlösung fällen, das ausgeschiedene Schwefelsilber filtriren, in Salpetersäure lösen und das Silber wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 g $CAgl = 0{,}1164$ g Schwefelwasserstoff. Aber auch diese Methode ist ungenau, weil die organische Substanz des Abwassers leicht Silberlösung reducirt.

13. Bestimmung des Chlors.

a) Gebundenes Chlor: 100 ccm des filtrirten Wassers — oder bei hohem Chlorgehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, mit wenig Kaliumpermanganat versetzt und weiter gekocht, bis die Flüssigkeit bei flockiger Abscheidung der Manganoxyde klar erscheint. Bleibt die Flüssigkeit infolge eines zu grossen Zusatzes von Kaliumpermanganat röthlich gefärbt, so erreicht man die Entfärbung durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit wird filtrirt,

[1]) Vgl. die ausführliche Beschreibung S. 726.

mit heissem Wasser ausgewaschen und mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titrirt[1]). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,00354 mg Chlor.

Hat man zur Oxydation der organischen Substanzen viel Kaliumpermanganat gebraucht und besitzt das Filtrat eine alkalische Reaktion, so kann man das Chlor entweder nach der Neutralisation des Filtrates mit Salpetersäure in obiger Weise titrimetrisch bestimmen, oder aber man bestimmt das Chlor in solchem Falle besser gewichtsanalytisch.

b) Freies Chlor. 100—500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 g Jodkalium und Salzsäure versetzt und das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titrirt; dabei lässt man letztere bis zur schwachen Gelbfärbung zufliessen, setzt dann frisch bereitete kalte Stärkelösung hinzu und titrirt bis zur Entfärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung = 0,00354 g Chlor.

Diese Methode giebt für Abwässer hinreichend genaue Resultate.

14. Bestimmung der übrigen Mineralstoffe.

Die Bestimmung von Blei, Kupfer, Eisen, Zink, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure erfolgt nach den allgemein üblichen Methoden. Sind die betreffenden Bestandtheile nur in sehr geringer Menge im Wasser vorhanden, so ist stets eine entsprechend grössere Menge Wasser unter Zusatz einer geeigneten Säure für die Bestimmung vorher einzudampfen.

Die Phosphorsäure bestimmt man, indem man je nach dem Gehalt $^1/_2$ — 2 Liter Wasser in einer Platinschale zur Trocknen verdampft, den Trockenrückstand mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze in Salpetersäure löst und in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak fällt.

15. Eiweissverbindungen, Zucker, Stärke, Hefe.

Zum Nachweis von Eiweissverbindungen in Abwässern bedient man sich am zweckmässigsten der Biuret-Reaktion. Man versetzt das Wasser mit sehr viel koncentrirter Natronlauge und einigen Tropfen einer 1procentigen Lösung von Kupfersulfat; bei Gegenwart von Eiweissverbindungen tritt eine rothviolette Färbung ein.

Man kann den Nachweis von Eiweissverbindungen in Abwässern auch mit Hülfe des Millon'schen Reagenses (eine Lösung von 1 Theil Quecksilber in 2 Theilen Salpetersäure von 1,42 specifischem Gewicht, welche mit dem 2fachen Volumen Wasser verdünnt wird) führen, da hierdurch bei Gegenwart von Eiweissverbindungen die Lösung rosenroth gefärbt

[1]) S. 114.

wird. Bei der Untersuchung wird das Abwasser eingedampft — bei kalkhaltigen Wässern nach dem Sättigen mit Kohlensäure —, darauf, falls Schwefelwasserstoff vorhanden ist, mit Bleiessig gefällt und bei 60° C. mit dem Millon'schen Reagens versetzt.

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker geschieht nach der Koncentration mit Fehling'scher Lösung. Stärke und Hefe werden nach dem Centrifugiren des Abwassers mikroskopisch nachgewiesen.

16. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs.

Nach den hiesigen Erfahrungen eignet sich zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs das Verfahren von L. W. Winkler[1]). Die Methode beruht darauf, dass Manganohydroxyd bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydirt wird, welches letztere durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt wird; dieses aber zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor, das Chlor setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit und das Jod wird durch Thiosulfatlösung titrirt.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man starkwandige, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehene, etwa 250 ccm fassende Flaschen, deren Inhalt genau festgestellt ist. Man füllt diese Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser, bringt durch eine 1 ccm-Pipette mit langer, enger Ausflussspitze zuerst $^1/_2$ ccm einer jodkaliumhaltigen Natriumhydroxydlösung (15 g Jodkalium gelöst in 100 ccm einer annähernd 12fach normalen Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd), sodann $^1/_2$ ccm einer Manganochloridlösung, welche durch Lösen von 80 g Manganochlorid ($Mn\,Cl_2 . 4\,H_2O$) in soviel Wasser, dass die Lösung 100 ccm beträgt, erhalten wird, vorsichtig auf den Boden der Flasche, verschliesst die Flasche, wobei keine Luftblasen zurückbleiben dürfen und wendet dieselbe einige Male um. Der beim Schliessen der Flasche ausfliessende Kubikcentimeter Wasser ist bei der Berechnung zu berücksichtigen. Sobald sich der Niederschlag in der Flasche abgesetzt hat, bringt man vorsichtig 5 ccm rauchender Salzsäure mittels einer geeigneten Pipette auf den Boden der Flasche, verschliesst die Flasche und mischt den Inhalt wiederum. Die jetzt beim Verschliessen austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Nachdem sich der Niederschlag gelöst hat, spült man die Flüssigkeit verlustlos in einen Erlenmeyer'-Kolben und titrirt unter Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung. Aus der verbrauchten Menge Thiosulfatlösung berechnet sich der Sauerstoffgehalt in folgender Weise: Der Inhalt der Flasche möge 251 ccm betragen; nach Ausfluss von 1 ccm Wasser infolge des Zusatzes von $^1/_2$ ccm Natriumhydroxyd und $^1/_2$ ccm Manganochloridlösung

[1]) Vgl. darüber auch Seite 752 ff.

beträgt demnach die Versuchsflüssigkeit 250 ccm. Zur Titration sind verbraucht 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung; 1 ccm dieser Lösung ist = 0,001265 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck. Demnach berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu 0,055825 . 20 = 1,1165 oder pro

$$1 \text{ Liter} = \frac{1{,}1165 \cdot 1000}{250} = 4{,}466 \text{ ccm}.$$

Enthält das Wasser Nitrite, so sind diese zuerst in Salpetersäure überzuführen, da bei der Einwirkung von Nitrit auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches dadurch stört, dass es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag. Diese Oxydation der Nitrite zu Salpetersäure erreicht man dadurch, dass man das Jodkalium erst nach dem Zusatz von Salzsäure hinzufügt, und zwar wird dieselbe durch das infolge der Einwirkung von Salzsäure aus dem Manganichlorid freiwerdende Chlor bewirkt. Zur Ermittelung des hierbei verloren gehenden Sauerstoffs ist eine Korrektion nothwendig, deren Werth sich ergiebt, wenn man eine gemessene Menge des zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist. Die Manganichloridlösung bereitet man in der Weise, dass man in $^1/_2$ Liter destillirten Wassers ungefähr 1 ccm von der kein Jodkalium enthaltenden Natronlauge giebt, dazu 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung fügt, mischt und so viel Salzsäure zugiebt, dass der Niederschlag sich löst. Von dieser Manganichloridlösung verdünnt man je 100 ccm einmal mit destillirtem Wasser und dann mit dem zu untersuchenden Wasser, giebt zu beiden Flüssigkeiten Jodkalium, titrirt in obiger Weise mit Natriumthiosulfatlösung und berechnet aus der verbrauchten Thiosulfatmenge den Werth der Korrektion für 100 ccm Wasser; aus letzterer Zahl ergiebt sich der Werth der Korrektion für die bei der Bestimmung des Sauerstoffs verwendete Wassermenge, welcher zu der dort verbrauchten Thiosulfatmenge hinzuzuaddiren ist.

17. Bestimmung der Kohlensäure[1]).

a) Freie Kohlensäure: Die qualitative Prüfung auf freie Kohlensäure geschieht mit Rosolsäurelösung (1 Theil Rosolsäure in 500 Theilen 80-procentigen Alkohols und Zusatz von Aetzbaryt oder Natronlauge bis zur beginnenden röthlichen Färbung); dieselbe wird gelb. Zur quantitativen Bestimmung titrirt man nach H. Trillich mit $^1/_{10}$N.-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator, bis die Flüssigkeit deutlich roth bleibt. 1 ccm $^1/_{10}$-N.-Natronlauge = 4,4 mg Kohlensäure.

[1]) Vergl. S. 742 ff.

b) Halbgebundene und freie Kohlensäure: Nach H. Trillich werden 100 ccm des Wassers mit 45 ccm Barytwasser (7 g Barythydrat und 0,2 g Baryumchlorid im Liter) und 5 ccm Baryumchloridlösung (1 : 10) gut durchgeschüttelt und darauf die Lösung zum Absetzen des Niederschlages 12 Stunden stehen gelassen. 50 ccm der klaren überstehenden Flüssigkeit werden mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrirt; die Salzsäure ist so eingestellt, dass 1 ccm = 1 mg CO_2 ist. Man verdünnt zu diesem Zweck 7 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 auf 1 Liter, sodass 22 ccm dieser Säure 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Natronlauge neutralisiren. Darauf bestimmt man die Magnesia im Wasser gewichtsanalytisch und rechnet dieselbe durch Multiplikation mit $^{44}/_{40} = 1{,}1$ auf Kohlensäure um. Die Differenz der durch Titration mit Salzsäure festgestellten Zahl und dieser letzteren Zahl giebt uns den Gehalt an freier und halbgebundener Kohlensäure an.

c) Gesammtkohlensäure: 250 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einem $^1/_2$-Literkolben mit 250 ccm gesättigten und filtrirten Kalkwassers, dem etwas Calciumchlorid zugesetzt ist, versetzt, man schüttelt dann öfters um, bis der Niederschlag sich abgeschieden hat, filtrirt letzteren rasch durch ein Faltenfilter ab, bringt dieses, ohne dasselbe auszuwaschen, in den Kolben zurück, schaltet letzteren in einen schon vorher bis auf diesen Kolben zusammengesetzten Kohlensäurebestimmungsapparat ein und fängt die Kohlensäure, welche in dem Kolben durch Salzsäure freigemacht wird, in bekannter Weise in einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat auf[1]).

18. Nachweis von Auswurfstoffen.

Thierische Auswurfstoffe, sowie thierische und pflanzliche Verwesungsprodukte enthalten stets in geringer Menge Phenol, Kresol, Skatol, Indol und andere Verbindungen, welche mit Diazokörpern, wie Diazosulfobenzol, intensiv gelb gefärbte Verbindungen geben. Hierauf hat P. Gries folgende Methode zum Nachweis der obigen Stoffe gegründet: 100 ccm Wasser werden in einem hohen Cylinder aus farblosem Glas mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure vermischt; dabei tritt bei Gegenwart von menschlichen oder thierischen Auswurfstoffen oder Verwesungsprodukten innerhalb 5 Minuten eine Gelbfärbung ein. Zum Vergleich prüft man nebenher in derselben Weise 100 ccm destillirten Wassers. Menschenharn soll auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Pferdeharn in einer solchen von 1 : 50000 eine deutliche Gelbfärbung zeigen.

[1]) Bestimmung der Gesammtkohlensäure auf gasvolumetrischem Wege. S. 142ff. G. L.

Kothbestandtheile lassen sich in dem Bodensatz eines Wassers mikroskopisch nachweisen.

In den weitaus meisten Fällen wird man aber diese Auswurf- oder Verwesungsstoffe nicht direkt nachweisen können, sondern wird auf eine Verunreinigung mit denselben indirekt aus einem grösseren Gehalt an organischen Stickstoffverbindungen oder, da diese leicht zersetzt werden, an Salpetersäure, an Schwefel bezw. Sulfaten und Kohlenstoff bezw. Karbonaten geschlossen werden können. Da derartige Abgänge zugleich reich an Chloriden sind, so haben wir auch in dem Chlorgehalt einen Anhaltepunkt für die Beurtheilung. Zeigt das Wasser nun einen hohen Gehalt an einem dieser Bestandtheile, so kann dieser in natürlichen Verhältnissen begründet sein; sind aber diese Verbindungen gleichzeitig in erhöhtem Maasse vorhanden, so kann, besonders wenn andere Wasser gleicher Art und Herkunft in der Nähe einen ähnlichen hohen Gehalt nicht aufweisen, die Beurtheilung nicht schwer fallen.

19. Nachweis von Leuchtgasbestandtheilen im Wasser.

Eine Verunreinigung mit Leuchtgasbestandtheilen kann u. a. in Folge Undichtigkeit von Gasröhren entstehen. Der Nachweis gelingt nach C. Himly, wenn man eine grössere Menge Wasser mit Chlorwasser mischt, diese Mischung dem Sonnenlichte aussetzt und das überflüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd entfernt; ist Leuchtgas vorhanden, so tritt nun ein starker Geruch nach Aethylenchlorid oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf. H. Vohl will aus dem Vorhandensein von Schwefelammonium oder von kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Ammonium bezw. der vermehrten Menge der Kalk- und Magnesiasalze dieser Säuren auf eine Verunreinigung mit Gas- und Theerwasser schliessen. Ferner ist auf Phenol zu prüfen. Bei Anwesenheit desselben tritt nach Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung ein, nach Zusatz von Brom entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag von Tribromphenol, mit Oxalsäure und Schwefelsäure bildet sich beim Erhitzen Rosolsäure. Auch kann die Prüfung des Wassers auf Rhodan mit Eisenchlorid von Vortheil sein.

20. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gährversuche mit den Abwässern.

Die Ansicht, dass ein Wasser, welches sich 5 und mehr Tage klar erhält und nicht in Fäulniss übergeht, ohne ernste Bedenken abgeführt werden kann, ist nicht immer stichhaltig. Man wird z. B. durch einen überschüssigen Zusatz von Kalk ein vollkommen klares Wasser herstellen können, welches sich in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit aufbewahren lässt, ohne dass sich Fäulnissbakterien bemerklich machen,

da der freie Kalk deren Entwickelung verhindert. Bei der Aufbewahrung in offen stehenden Gefässen wird der freie Kalk allmählich durch Kohlensäure abgestumpft, damit stellen sich dann auch die Fäulnissbakterien wieder ein und wirken zersetzend auf die gelösten organischen Stoffe, ohne dass aber ein Fäulnissgeruch auftritt. Fliesst aber ein derartiges, an freiem Kalk reiches Abwasser in einen Fluss mit geringer Stromgeschwindigkeit, so ist eine Schlammbildung nicht unwahrscheinlich und damit auch zugleich besonders bei wärmerer Witterung Fäulniss mit unangenehmen Gerüchen möglich.

Wenn demnach eine Prüfung der Haltbarkeit eines Abwassers praktisch im Allgemeinen wenig Bedeutung hat, so kann dieselbe doch bisweilen uns Anhaltepunkte für die grössere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe geben, und damit zugleich Anhaltepunkte für die grössere oder geringere Schädlichkeit derartiger Abwässer.

Man verfährt bei der Prüfung auf Haltbarkeit wie folgt:

a) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$ — 1 Liter Wasser werden offen hingestellt.

b) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 Liter Wasser werden mit sterilisirter Watte verschlossen.

c) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 Liter Wasser werden mit gut schliessenden Korken verschlossen.

Von diesen Flaschen wird je 1 Flasche bei niedrigen Temperaturen, 0—10°, je 1 Flasche bei 10—20° aufbewahrt.

Bei Gegenwart von freiem Kalk im Wasser werden ausserdem noch nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure je 2 Flaschen, mit diesem Wasser gefüllt und in gleicher Weise behandelt.

Ist eine Verdünnung des Wassers nothwendig, so hat dieselbe mit längere Zeit gekochtem und unter Watteverschluss erkaltetem destillirten Wasser zu geschehen.

Wenn das Abwasser von Fäulnissbakterien frei ist, so beschickt man eventuell eine weitere Reihe Flaschen, welche man mit irgend einer in fauliger Gährung begriffenen Flüssigkeit gleichmässig inficirt.

Die einzelnen Proben werden dann nach einer festgesetzten Zeit mikroskopisch und bakteriologisch untersucht und ferner chemisch auf: Ammoniak, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff, Oxydirbarkeit durch Chamäleon, Gesammtstickstoff, Farbe, Geruch etc. geprüft.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer.

Die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer entsprich tim Wesentlichen derjenigen des Trinkwassers. Es möge nur besonders auf das Vorkommen von Beggiatoa und Leptomitus in Abwässern mit mehr oder weniger eiweissartigen Stoffen (Bierbrauereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken etc.) hingewiesen werden. Beggiatoa findet sich unterhalb des Einflusses der Abwässer in den Bächen oder Flüssen in dichten Rasen, welche Steine, Holz und andere im Wasser feststehende Körper überziehen; diese schleimartigen Massen setzen sich aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden zusammen, welche in den älteren Entwickelungsstadien mehr oder weniger Schwefelkörner eingebettet enthalten. Durch alkoholische Anilinfarbstofflösungen, schwefligsaures Natrium etc. tritt die Struktur der Fäden, welche in einer Gliederung der Längs- und Kurzstäbchen und bei älteren Fäden in Scheiben und Kokken besteht, hervor. Der Pilz Leptomitus lacteus überzieht den Boden des Gewässers mit einem grauweissen Schleim. Zum Unterschied von Beggiatoa lässt Leptomitus Verzweigungen und weiterhin auch Einschnürungen erkennen.

Die Verunreinigung der Gewässer und deren Schädlichkeit.

Bei der Beurtheilung der Verunreinigung eines Flusslaufes durch Abwasser irgend einer Anlage hat die Probeentnahme des verunreinigten Wassers stets an der Stelle stattzufinden, wo die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht, denn in Folge der Selbstreinigung eines Wassers kann ein Wasser seine nachtheilige Beschaffenheit für die verschiedenen Nutzungszwecke bis zu der in Frage stehenden Stelle verloren haben. Ausserdem aber ist der Nutzungszweck des betreffenden Wassers sehr wohl zu beachten, denn die schädlichen Bestandtheile der Abwässer wirken für die verschiedenen Nutzungszwecke, wie Fischzucht, Viehtränke, gewerbliche Zwecke, landwirthschaftliche Zwecke (Boden und Pflanzen) in verschiedener Weise schädlich, und es kann sehr wohl vorkommen, dass ein Wasser, welches für den einen Nutzungszweck nachtheilig wirkt, für einen anderen Nutzungszweck unbedenklich ist.

1. Schädlichkeit für die Fischzucht.

Die Thatsache, dass in einem durch irgend ein Abwasser verunreinigten Bachwasser die Fische eingegangen sind, kann allein noch nicht als Beweis für die Schädlichkeit des betreffenden Abwassers gelten, denn es liegen Beobachtungen von grossen Fischerkrankungen bezw. -sterben vor, die mit einem Abwasser nichts zu thun haben, sondern in natürlichen Erkrankungen begründet sind. Die Schädlichkeit eines Abwassers bezw. des damit verunreinigten Bachwassers kann in folgender Weise nachgewiesen werden:

1. Durch Ermittelung der Fauna und Flora der verunreinigten Gewässer. Jedes natürliche Gewässer, in welchem Fische auf die Dauer leben sollen, muss eine hinreichende Menge von Thieren und Pflanzen enthalten, welche den Fischen zur Nahrung dienen. Je nach der Art und dem Grade der Verunreinigung wird nun das thierische und pflanzliche Leben in einem verunreinigten Gewässer entweder gänzlich zerstört oder in der Entwickelung gehemmt, oder aber die Thier- und Pflanzenwelt ändert sich. Ein Vergleich mit einer benachbarten, möglichst gleichartigen, aber von der verunreinigten Stelle nicht getroffenen Strecke desselben Gewässers kann hier die Entscheidung wesentlich erleichtern. Jedoch fallen derartige Untersuchungen mehr in das Gebiet des zoologischen und botanischen Sachverständigen und kann ich deshalb hier nur darauf verweisen.

2. Durch Untersuchung der Fische. Bei Verunreinigungen des Wassers durch Kupfer, Zink, Blei, Eisen, Arsen, Farbstoffe etc. kann die Untersuchung der Fische Aufklärung schaffen. Werden Fische einem Chemiker zur Untersuchung eingesandt, so geschieht dasselbe zweckmässig in der Weise, dass die Fische möglichst frisch in Eis und Stroh einzeln in Pergamentpapier gewickelt werden. Bei der Untersuchung werden die Fische bezw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt, wie bei einer Leichenuntersuchung, auf den fraglichen schädlichen Bestandtheil untersucht.

3. Durch Untersuchung des Wassers und Versuche über die Schädlichkeit dieses Wassers für Fische. Die Untersuchung des Wassers ist besonders dann nothwendig, wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung betheiligt sind, oder wenn sich die Bestandtheile des Abwassers mit der Zeit ändern. Abwässer, welche stark mit organischen Stoffen verunreinigt sind (städtische Abwässer, fäkalienhaltige Abwässer), können in frischem Zustande für Fische ganz unschädlich sein, ja vielfach suchen einige Fischarten gerade die Stellen auf, wo derartige Abwässer in den Flusslauf fliessen; gehen aber die organischen Substanzen dieser Abgänge in Fäulniss über, so kann

das Wasser in Folge von Sauerstoffmangel oder Bildung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc. in demselben schädlich für die Fische werden. Die Grenzzahlen, welche durch Versuche für die einzelnen schädlichen Bestandtheile ermittelt worden sind, können und sollen durchaus nicht als für alle Fälle feststehend gelten, sondern uns nur einen Anhalt bieten. Wie schon C. Weigelt[1]) hervorhebt, verhalten sich nicht nur die einzelnen Fischarten, sondern auch die einzelnen Fische derselben Art je nach dem Körpergewicht und Alter gegen einen schädlichen Bestandtheil verschieden; je kräftiger und älter im Allgemeinen ein Fisch ist, desto widerstandsfähiger ist er auch. Ferner ist auch die Temperatur von Einfluss, indem die schädliche Wirkung eines Bestandtheiles im Allgemeinen mit der Temperatur steigt und fällt. Es wird daher in vielen Fällen der Sachverständige auf Grund der bisher ermittelten Grenzzahlen für die Schädlichkeit der einzelnen Bestandtheile zu keinem endgiltigen Urtheil gelangen können und bleibt ihm hier dann nichts anderes übrig, als mit dem betreffenden verunreinigten Wasser bezw. mit den das Wasser verunreinigenden Substanzen direkte Versuche anzustellen.

Nach diesen Ausführungen darf ich wohl annehmen, dass die nachfolgenden, durch hiesige Versuche[2]) ermittelten Grenzzahlen für einige Schädlinge keine unrichtige Anwendung finden. Die Versuche sind mit Karpfen, Schleien und Goldorfen durchgeführt. Die angegebenen Zahlen beziehen sich stets auf 1 Liter Wasser und geben, wo nichts anderes bemerkt ist, die Grenze an, bei welcher eine Erkrankung der Fische eingetreten ist bezw. die Fische eingegangen sind.

1. Sauerstoffgehalt: Bei 2,8 ccm, d. h. bei etwa $^1/_3$ der für gewöhnlich in einem fliessenden Wasser vorkommenden Sauerstoffmenge, können Fische noch unbeschädigt fortkommen. Zu dem Sauerstoffmangel in fauligen Wässern kommen aber noch andere Veränderungen des Wassers, welche für die Fische nachtheilig wirken können; dahin gehört die Bildung der nachfolgend unter 2—5 aufgeführten Verbindungen.

2. Schwefelwasserstoff: 8—12 mg.

3. Freie Kohlensäure: 190—200 mg.

4. Freies Ammoniak: 17 mg bei kleinen Fischen, 30 mg bei grossen Fischen.

5. Kohlensaures Ammoniak: 170—180 mg $CO_3(NH_4)_2 + 2\,CO_3HNH_4 = 36$—38 mg Ammoniak.

6. Chlorammonium: 0,7—1,0 g.

7. Ammoniumsulfat: 0,8—1,0 g.

8. Chlornatrium: 15 g.

---

[1]) Landw. Versuchsst. **28**, 321 u. Archiv f. Hyg. 1885, **8**, 39.

[2]) Landw. Jahrb. 1897, **26**, 76.

9. Chlorcalcium: 8 g.

10. Chlormagnesium: 7—8 g.

11. Chlorstrontium: 145—172 mg; diese Grenze kann durch allmähliche Steigerung der Gaben auf 181—235 mg erhöht werden.

12. Chlorbaryum: In einzelnen Fällen schadeten 20,3 mg, in anderen Fällen wirkten 64,3—241,2 mg nicht nachtheilig, sodass es scheint, wie wenn die Fische sich gegen Chlorbaryum individuell sehr verschieden verhalten und sich in gewisser Hinsicht demselben anpassen können.

13. Zinksulfat: 31 mg $ZnO = 110$ mg $ZnSO_4$. Das ausgeschiedene feinflockige Zinkhydroxyd wirkt ferner noch dadurch nachtheilig, dass es sich auf die Kiemen niederschlägt und den Athmungsvorgang beeinträchtigt.

14. Kupfersulfat: 4 mg $CuO = 8$ mg $CuSO_4$, selbst geringere Mengen können auf die Dauer nachtheilig wirken.

15. Ferro- und Ferrisulfat: Je nach der Menge des ausgeschiedenen flockigen Ferrihydroxydes wird eine grössere oder geringere Menge dieser Salze schädlich wirken; hiesige Versuche ergeben eine schädliche Wirkung bei 40—50 mg Ferrosulfat. C. Weigelt hat bei 50 mg Ferrosulfat noch keine schädliche Wirkung feststellen können, wohl aber bei 15—30 mg Ferrisulfat.

16. Freie Schwefelsäure: 40 mg SO_3.

17. Kalialaun: 300 mg $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.

18. Chromalaun: 230 mg $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.

2. Schädlichkeit für die Viehzucht.

Im Allgemeinen muss für das Vieh ein gleich reines Wasser verlangt werden, wie für Menschen, wenn auch das Vieh gegen Verunreinigungen des Wassers nicht so empfindlich sein mag. Besonders für Milchvieh können Verunreinigungen des Tränkwassers insofern nachtheilig wirken, als in Folge davon die Milch eine fehlerhafte Beschaffenheit annimmt; bei trächtigen Thieren kann durch Verunreinigung des Tränkwassers mit putriden Stoffen und mit abführenden Salzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten in grösserer Menge) leicht Abortus entstehen, bei Pferden können dadurch Kolikanfälle verursacht werden u. s. f.

Ferner können die das Tränkwasser verunreinigenden Abwässer direkt giftig wirkende Bestandtheile enthalten, wie Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsen- und andere Verbindungen. Weiterhin kann aber auch durch ein derartig verunreinigtes Wasser bei Ueberschwemmungen der Wiesen oder Aecker das Futter verdorben werden, sei es, dass diese Verunreinigungen den Futterpflanzen mechanisch anhaften, sei es, dass die giftigen Bestandtheile von den Pflanzen aufgenommen werden; in jedem Falle ist die Möglichkeit einer für die Gesundheit der Thiere nachtheiligen Wir-

kung dieser Futterpflanzen bei der Verfütterung derselben gegeben. Man wird bei einer erforderlichen Untersuchung diese Bestandtheile in den Fäces oder bei verendeten Thieren in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn finden.

8. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke.

Für gewerbliche und technische Zwecke ist jedes trübe, durch Schlamm- oder Farbstoffe oder durch mineralische Salze stark verunreinigte Wasser zu verwerfen. Inwieweit die verschiedenen Abwässer für gewerbliche und technische Zwecke nachtheilig sein können, kann man rückschliessend aus den nachfolgenden Anforderungen, welche für bestimmte technische und gewerbliche Zwecke an das zu verwendende Wasser zu stellen sind, ersehen.

Für die meisten technischen Betriebe ist eine der wichtigsten Fragen, welche Bestandtheile ein Wasser als Kesselspeisewasser ungeeignet machen (vgl. S. 759). Hierbei hat man zwischen solchen Bestandtheilen, welche das Kesselblech an sich angreifen und zerstören, und solchen, welche zu Kesselsteinbildungen Veranlassung geben und dadurch die Verbreitung der Wärme verlangsamen, zu unterscheiden. Zu den Stoffen ersterer Art gehören freie Säuren, Ammoniumsalze, Chlormagnesium, viel gelöster Sauerstoff, Humussubstanzen, Fett (von Maschinenölen herrührend). In Zuckerfabriken hat sich auch die Melasse als für Kessel nachtheilig erwiesen.

Die Bildung von Kesselstein ist nach den Untersuchungen von Ferd. Fischer besonders auf die Gegenwart von Calciumsulfat, Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat zurückzuführen. Zur Verhütung der Kesselsteinbildung werden allerlei sog. Kesselsteinmittel vorgeschlagen, welche aber insgesammt mindestens von sehr fraglicher Wirkung sind. Am sichersten vermeidet man das Absetzen von Kesselstein, wenn man das Wasser reinigt, bevor es in den Kessel gelangt; dieses geschieht am zweckmässigsten durch Soda oder auch Kalk, Chlorbaryum etc. Die zur Reinigung des Wassers nothwendige Menge Soda ändert sich naturgemäss je nach der Zusammensetzung des zu verwendenden Wassers, und hat man sich von der genügenden und doch nicht zu reichlichen Anwendung des Fällungsmittels durch eine Untersuchung des abgeklärten, gereinigten Wassers zu überzeugen.

Das Wasser für Papierfabriken, Färbereien, Druckereien, Bleichereien und Leimfabriken soll weich und namentlich frei von Eisen sein.

Bei der Zuckerfabrikation wirken die Sulfate und Alkalikarbonate und namentlich die Nitrate stark melassebildend und sind deshalb derartige Wässer bei der Zuckerfabrikation nicht zu gebrauchen.

Für alle Gährungsgewerbe, speciell für Bierbrauereien und Branntweinbrennereien ist ein durchaus klares, reines und weiches Wasser erforderlich. Vor allem soll das Wasser frei sein von fauligen Substanzen und möglichst wenig Mikroorganismen enthalten, da diese Nebengährungen verursachen, welche das Aroma und den Geschmack des Gährungsproduktes beeinträchtigen können.

Auch für den Molkereibetrieb sind derartige Wässer zu verwerfen, weil die mit solchem Wasser gereinigten Gefässe für die Rahmsäuerung schädliche Mikroorganismen zurückhalten und weil Butter mit schlechtem Wasser gewaschen bald ranzig und faulig wird.

4. Schädlichkeit für den Boden.

Ein Abwasser bezw. ein durch ein Abwasser verunreinigtes Bachwasser kann nach drei Richtungen hin für den Boden nachtheilig wirken. Enthält das Wasser viele suspendirte Schlammstoffe, wie Eisenoxydschlamm, Asche- oder Schlackentheilchen, Kohletheilchen, organische Fasern u. s. f., so können diese Substanzen den Boden verschlammen, indem sie dabei sich entweder dem Boden in dicker Schicht auflagern und die normale Vegetation ersticken oder aber die Bodenporen verstopfen, dadurch eine Versauerung des Bodens herbeiführen und so eine nachtheilige Veränderung der Vegetation hervorrufen.

Ferner kann ein Abwasser dem Boden Stoffe zuführen, welche für die Pflanzen entweder direkt schädlich sind, wie Rhodanammonium, arsenige Säure, Metalloxyde etc., oder aber in Folge ihrer Oxydation schädlich wirkende Verbindungen liefern, wie z. B. Schwefelverbindungen.

Schliesslich wirken freie Mineralsäuren, Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) und Sulfate (Ferro-, Kupfer- und Zinksulfat) bezw. die Nitrate, wenn dieselben in einem Abwasser auf die Wiesen oder Aecker gelangen, lösend auf die Bodenbestandtheile, sodass bei längerer Einwirkung der Boden immer mehr an Kalk, Magnesia und Kali verarmt und je nach dem Nährstoffreichthum des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit Mindererträge liefern muss. In Folge dieser nährstofflösenden Wirkung derartiger Abwässer können im Anfange der Einwirkung bessere Erträge erzielt werden, und begegnet man daher vielfach der Ansicht, dass diese Wässer nicht schädlich wirken; vielfache Erfahrungen der Praxis und die umfassenden wissenschaftlichen Untersuchungen unserer Versuchsstation lassen aber keinen Zweifel an der nachtheiligen Wirkung dieser Abwässer zu. Bei der Einwirkung der Sulfate bleibt das betreffende Metalloxyd im Boden zurück und kann durch die Pflanzen aufgenommen werden. Die Chloride bewirken in dem Boden ausserdem noch ein festeres Zusammenlagern der Thontheilchen; dadurch wird der Boden dicht und somit weniger ertragsfähig.

Bei der Feststellung der Beschädigung eines Bodens durch Abwasser ist demnach nicht nur der betreffende schädliche Bestandtheil in dem Boden und in den auf dem Boden gewachsenen Pflanzen zu bestimmen, sondern ausserdem auch noch der Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali, sowie die grössere oder geringere dichte Lagerung der Bodentheilchen gegenüber einem Boden derselben Art, welcher aber nicht durch das Abwasser gelitten hat, zu ermitteln. In einigen Fällen zeigt auch die Vegetation selbst die Einwirkung eines bestimmten Abwassers auf den Boden an; so ist z. B. für die durch Zinkverbindungen verdorbenen Böden das Vorkommen von Arabis Halleri oder Petraea, für die durch Kochsalz verdorbenen Böden Atriplex hastata charakteristisch.

Die Probenahme und Untersuchung des Bodens erfolgt nach den unter „Boden“ angegebenen Methoden.

5. Schädlichkeit für die Pflanzen.

Die Einwirkung pflanzenschädlicher Abwässer auf die Pflanzen ist zum Theil nicht durch die Untersuchung der Pflanzen nachzuweisen, da sich die betreffenden schädlichen Bestandtheile sehr bald im pflanzlichen Organismus verändern, wie z. B. Rhodanammonium. Andere pflanzenschädliche Bestandtheile werden von den Pflanzen nur in sehr geringer Menge aufgenommen, z. B. arsenige Säure. Dagegen giebt es auch eine grössere Reihe von pflanzenschädlichen Bestandtheilen, welche von den Pflanzen in grösseren Mengen aufgenommen werden und sind dazu vor allem die Chloride und Metallsulfate zu rechnen.

6. Schädlichkeit für das Grund- und Brunnenwasser.

Wenn durch das Versickern eines Abwassers in den Boden die Zusammensetzung des Grund- und Brunnenwassers beeinflusst worden ist, so müssen sich in demselben die für das betreffende Abwasser charakteristischen Bestandtheile oder aber deren Umsetzungsprodukte mit Bodenbestandtheilen nachweisen lassen. Es empfiehlt sich, bei derartigen Untersuchungen auch auf der Verbindungslinie zwischen der verunreinigenden Quelle und dem verunreinigten Brunnen Grundwasserproben zu entnehmen, da deren Untersuchungsergebnisse Anhaltepunkte für die Beurtheilung einer etwaigen Einwirkung des Abwassers auf die Zusammensetzung des Brunnenwassers gewähren können.

Im Uebrigen sei auf die Werke von J. König: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer“ (Berlin, J. Springer, 2. Auflage, 1899) und „Die Untersuchung landwirthsch. u. gewerbl. wichtiger Stoffe“ (Berlin, P. Parey, 2. Auflage, 1898) verwiesen.

Boden[1]).

Von

Dr. E. Haselhoff,

Abtheilungsvorsteher der landwirthsch. Versuchsstation Münster i. W.

Nach der Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirthschaftlichen Behandlung unterscheiden wir zwei Hauptarten von Böden, nämlich Mineral- und Moorböden; die ersteren zeichnen sich vorwiegend durch einen Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, die letzteren durch einen Gehalt an organischen Stoffen aus.

Bei der grossen Verschiedenheit dieser beiden Bodenarten in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit ist es erklärlich, dass auch die Art und Weise der Untersuchung eine verschiedene sein muss. Die Untersuchung der Mineralböden ist in neuerer Zeit wenig, diejenige der Moorböden dagegen besonders von der Moorversuchsstation Bremen eifrigst gefördert worden. Die früheren Untersuchungen beschäftigen sich fast ausschliesslich mit Mineralböden. Auf Grund der von Liebig ausgesprochenen Ansicht, dass die Pflanze ihre Nahrung aus der Atmosphäre und dem Boden entnehme und dass eine Vegetation nur dann auf einem Boden möglich sei, wenn dieser die Aschenbestandtheile der Pflanze enthalte, glaubte man aus dem durch die chemische Untersuchung festgestellten Gehalt an Pflanzennährstoffen Schlüsse auf die Fruchtbarkeit des Bodens ziehen zu können. Die Folge davon war, dass die chemische Analyse des Bodens gefördert wurde. Man sah jedoch bald ein, dass man den Werth der chemischen Untersuchung eines Bodens für die Beurtheilung der Fruchtbarkeit desselben überschätzt hatte, dass neben dem Gehalt an Pflanzennährstoffen auch noch andere Faktoren bei der Fruchtbarkeit des Bodens mitsprechen, und dieses führte zu der mechanischen und

[1]) J. König: Die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin, P. Parey 1898. E. Haselhoff: E. Wolff's Anleitung zur chemischen Untersuchung landw. wichtiger Stoffe. Berlin, P. Parey 1899.

physikalischen Untersuchung der Böden. Immerhin kann uns aber die chemische Bodenanalyse besonders in Verbindung mit dem Vegetationsversuche werthvolle Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Bodens geben.

Da die im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in einem sehr verschiedenen Löslichkeitszustande befinden, so ist es einleuchtend, dass das Resultat der Analyse in hohem Grade abhängig sein muss von der Art des Lösungsmittels, welches man in Anwendung bringt. Ein gleichmässiges Verfahren bei der Bodenanalyse ist daher zur Erlangung allgemein vergleichbarer Resultate unbedingt nothwendig. Ich werde im Nachfolgenden die vom Verbande landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche getroffenen Vereinbarungen zu Grunde legen.

A. Mineralboden.

1. Probenahme.

Die Aufnahme der Bodenproben geschieht je nach der Grösse der Fläche (eine möglichst gleichmässige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung von einander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleich tiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bezw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswerthes handelt, sorgfältig gemischt und von der Mischung ein geeignetes Quantum zur Untersuchung verwendet.

Bei der Probenahme bedient man sich zweckmässig des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers.

Behufs vollständiger Untersuchung des Bodens müssen wenigstens 4—5 kg Boden zur Verfügung stehen, welche an der Luft oder in einem mässig erwärmten Trockenschrank bei 30—40° stets gegen Staub etc. sorgfältig geschützt, ausgetrocknet werden.

Bei der Probenahme sind zugleich sorgfältige Notizen zu sammeln über:

a) den geognostischen Ursprung des Bodens,

b) die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes, sowie womöglich über die Beschaffenheit der tieferen Schichten,

c) die klimatischen Verhältnisse, namentlich auch über die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel,

d) die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren,

e) die Art und Menge der stattgehabten Düngung,

f) die in den vorhergehenden Jahren wirklich erzielten Erträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen,

g) die Beurtheilung des Bodens durch den praktischen Landwirth (Beschaffenheit, Ertragsfähigkeit etc.),

h) Grundwasserstand, Neigung des Bodens etc.

Aus dem lufttrockenen Boden werden die grösseren Steine und Steinchen gesammelt und von demselben abgesiebt, mit Wasser abgespült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Grösse ermittelt.

2. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Bodenanalyse bezweckt die quantitativen Ermittelungen der Mengenverhältnisse der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandtheile. Diese Kenntniss ist aus folgendem Grunde wichtig. Die Feinerde (Thon) ist zwar in chemischer Hinsicht als die Trägerin der Fruchtbarkeit anzusprechen, da sie alle Pflanzennährstoffe in reichlicher und in einer den Pflanzenwurzeln zugänglichen Form enthält, dagegen ist sie von ungünstiger physikalischer Beschaffenheit, denn sie ist undurchlassend für Wasser und nach dem Eintrocknen auch undurchdringlich für Luft; auch besitzt sie ein sehr hohes Wasserfassungsvermögen und verändert durch Aufnahme und Abgabe von Wasser ihr Volumen sehr bedeutend. Alle diese für die Fruchtbarkeit eines Bodens ungünstigen Eigenschaften der Feinerde können vermindert oder vollkommen beseitigt werden durch Beimengung der gröberen skelettartigen Theile.

Die Korngrösse von mehr als 2—3 mm Durchmesser ermittelt man durch Absieben mittels Siebe von 2—3 mm Lochweite, die anderen Körnungsprodukte durch die Schlämmanalyse.

Nach J. Kühn[1]) verfährt man bei der Untersuchung zweckmässig in folgender Weise:

Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande so weit zerkleinert, dass bei dem späteren Sieben auf einem 5 mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmässig an einem vor Staub geschützten Ort ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5 mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe verbleibenden Steine (> 5 mm) werden durch aufgegebenes Wasser von anhängenden Erdtheilen gereinigt und in lufttrockenem Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Procenten des Gesammtbodens ausgedrückt.

[1]) Landw. Versuchsstation 1893, **42**, 153.

Der durch das 5 mm-Sieb gefallene Boden besteht nur aus gröberen Gesteinstrümmern und aus der Feinerde (< 2 mm). Die ersteren werden bei Schwemmlandsböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet und zwar:

Korngrösse: Durchmesser in mm		Bezeichnung:
	Ueber 5	Steine (Grus, Kies)
	- 5—2	Grand
Feinerde	- 2—1	sehr grober Sand
	- 1—0,5	grober Sand
	- 0,5—0,2	mittelkörniger Sand
	Unter 0,2	feiner Sand
	Abschlämmbare Theile (sehr feiner Sand, Mineralstaub, Thon etc.)	

Die abschlämmbaren Theile sind durch das Mikroskop auf ihren Gehalt an grösseren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Thontheilchen etc. zu untersuchen.

Zur Ausführung der Untersuchung werden von dem durch das 5 mm-Sieb gefallenen staubfreien Boden bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben 50 g, bei kies- oder grusreicheren Böden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit einem halben Liter Wasser unter häufigem Umrühren mittels eines Spatels so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alle Bodentheilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten giebt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2 mm-Sieb in einen Kühn'schen Schlämmcylinder. Der auf dem Siebe verbleibende Rückstand wird über dem Cylinder sorgfältig mit der Spritzflasche abgespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3 mm-Sieb wird derselbe in groben Kies und Grus (5—3 mm) und in feinen Kies oder Grus (3—2 mm) getrennt und jeder Theil für sich gewogen.

Leider herrscht über die Bezeichnung Feinerde keine Uebereinstimmung; es ist deshalb für alle Fälle angezeigt, bei jeder Bodenanalyse anzugeben, auf welche Korngrösse sich die Bezeichnung der zur Untersuchung verwendeten Feinerde bezieht.

Die Feinerde wird durch Schlämmen in weitere Körnungsprodukte zerlegt. Die bei der Schlämmanalyse verwendeten Apparate beruhen entweder auf dem Principe, die gröberen Theile von den feineren durch ihre verschiedene Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken: zu den Apparaten der ersteren Art gehört der Kühn'sche Schlämmcylinder, zu denjenigen der zweiten Art der Schlämmapparat von

Schöne. Ich führe hier nur den Kühn'schen Schlämmcylinder eingehender auf; derselbe zeichnet sich durch eine leichte und sichere Handhabung aus und giebt gute Resultate.

Der Kühn'sche Schlämmcylinder besteht aus einem 30 cm hohen Glascylinder von 8,5 cm lichter Weite, an dessen unterem Ende, 5 cm vom Boden, ein Tubus von 1,5 cm Weite angebracht ist, welcher mittels eines Gummistopfens geschlossen wird.

Zur Ausführung des Schlämmversuches bringt man die Feinerde in den Schlämmcylinder, giebt so viel Wasser zu, dass dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande des Cylinders angebrachten Marke reicht, und rührt mit einem glatten Holzstab ca. 1 Minute lang gründlich um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und lässt das von ihm abfliessende Wasser in den Cylinder tropfen. Diesen lässt man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und lässt das trübe Wasser ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagensglas auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleich grossen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung der Schlämmoperation wird der Inhalt des Becherglases abfiltrirt, die auf dem Filter bleibende Masse innig gemischt und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet.

Nach jedem Abschlämmen schliesst man den Tubus wieder, wobei man stets darauf zu achten hat, dass der Stopfen genau mit der inneren Wand des Cylinders abschneidet. Dann füllt man bis zur Marke, rührt um und lässt auch bei jedem folgenden Abschlämmen 10 Minuten lang ruhig stehen, um dann ablaufen zu lassen, wieder aufzufüllen und so lange damit fortzufahren, bis nach 10 Minuten langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenpartikelchen mehr wahrzunehmen sind.

Der im Schlämmcylinder zurückbleibende Sand wird mit Hülfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anziehe, lässt man die Schale etwa 24 Stunden an einem vor Staub geschützten Ort stehen und wiegt zunächst den gesammten Sand. Hierauf siebt man erst durch das 1 mm-Sieb, dann durch das 0,5 mm-Sieb und das 0,25 mm-Sieb, um so das Gewicht des sehr groben Sandes oder Grandes (2—1 mm), des groben Sandes (1—0,5 mm), des feinen Sandes (0,5—0,25 mm) und des sehr feinen Sandes ($<$ 0,25 mm) zu erhalten. Eine bei dem Vergleiche mit dem Gesammtgewichte des Sandes durch Verstäuben beim Sieben sich ergebende Differenz ist dem „sehr feinen Sande" zuzurechnen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Procenten des steinfreien lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Theile ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des zur Untersuchung verwendeten steinfreien, lufttrocknen Bodens (50 oder 100 g) und dem Gewichte von Kies oder Grus und Sand.

Dem Ergebniss der Schlämmanalyse ist immer das Resultat der mikroskopischen Untersuchung hinzuzufügen. Findet eine eingehendere Feststellung der mineralogischen Beschaffenheit der Feinerde nicht statt, so ist doch stets

schätzungsweise anzugeben, in welchem Verhältniss grössere Quarzstaubkörnchen im Vergleich zu den feineren Gemengtheilen in den abschlämmbaren Theilen der untersuchten Bodenprobe vorhanden sind.

3. Physikalische Untersuchung.

Die physikalische Untersuchung des Bodens wird dadurch erschwert, dass es unmöglich ist, die Bodenarten zur Untersuchung im Laboratorium in derselben Art der Zusammenlagerung zu verwenden, welche sie in der Natur zeigen. Hierdurch verlieren die durch die Untersuchung gewonnenen Resultate an Werth für die Praxis und in Folge dessen gehört die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Bodens zu den Seltenheiten im chemischen Laboratorium. Ich kann mich deshalb hier auch auf die Angabe der Bestimmung folgender beiden wichtigeren physikalischen Eigenschaften beschränken.

a) Bestimmung der Absorptionsgrösse des Bodens gegen $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normallösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe. Man verwendet hierbei zweckmässig Lösungen von Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat, welche $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ des Molekulargewichtes, in Grammen ausgedrückt, in 1 l enthalten. Zur Prüfung der Absorptionsgrösse eines Bodens gegen eine vollständige Nährstofflösung benutzt man eine Lösung, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und saures phosphorsaures Calcium, und zwar von jedem Salze die einer $^1/_{50}$ Normallösung desselben entsprechende Menge, enthält.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrockenem Boden, welcher durch ein 0,5 mm-Sieb gesiebt ist, ausgeführt. 50 g dieses Bodens werden mit 200 ccm der betreffenden Normallösung 48 Stunden im dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann wird möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtrirt und im Filtrat derjenige Bestandtheil bestimmt, dessen absorbirte Menge man erfahren will.

Mehr den natürlichen Verhältnissen entspricht die Filtrirmethode von W. Pillitz und N. Zalomanoff[1]). Der hierbei verwendete Apparat besteht aus zwei senkrecht aufeinander gestellten Cylindern, welche durch Glasröhren und Gummischlauch, welch letzterer einen Quetschhahn trägt, verbunden sind. Der untere Cylinder ist in ccm eingetheilt. Das Verbindungsröhrchen ist in dem oberen Cylinder mit Fliesspapier bedeckt. Bei der Ausführung des Versuches giebt man in den oberen Cylinder zunächst den Boden und darauf die anzuwendende Lösung.

[1]) J. Kühn: Berichte d. landw. Instituts Halle 1880, 40.

Man öffnet nun den Quetschhahn, lässt ein bestimmtes Volumen Lösung tropfenweise durch den Boden filtriren und schliesst den Quetschhahn wieder. Man rührt die durchfiltrirte und die im oberen Cylinder verbliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge der vorhandenen Bestandtheile und erhält aus der Differenz die absorbirte Menge.

Nach dem Vorschlage von M. Fesca giebt man die Menge des absorbirten Bestandtheiles in mg an, bezogen auf die Einheit 100 g Boden und bezeichnet diese Zahl als Absorptionskoëfficient.

Für die Zwecke der Bodenbonitirung genügt es nach Knop[1]), das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Ammoniak zu bestimmen. 50 g der durch ein $^1/_4$—$^1/_3$ mm-Sieb hindurchgegangenen Erde werden mit 5 g Kreidepulver gemischt. Dieser Zusatz von Kreide ist besonders bei kalkarmen Böden nothwendig und hat den Zweck, die bei der Absorption des Ammoniaks aus dem Chlorammonium frei werdende Salzsäure zu binden. Die Mischung von Boden und Kreide wird alsdann mit 100 ccm einer Salmiaklösung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in Berührung gelassen.

Die Salmiaklösung wird so bereitet, dass sie in 208 ccm 1 g Salmiak = 0,2616 g Stickstoff enthält, welche bei der Zersetzung in Knop's Azotometer genau den Raum von 208 ccm (bei 0° und 760 mm Barometerdruck) einnehmen, sodass also 1 ccm dieser Lösung auch 1 ccm Stickstoffgas entspricht. Nach der Digestion mit dieser Lösung wird durch ein trockenes Filter filtrirt und in 20 oder 40 ccm des Filtrates der Stickstoff mittels des Knop'schen Azotometers bestimmt. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge Stickstoff, welche aus 100 ccm der Lösung durch 50 g Erde absorbirt wurde, und daraus die Menge, welche 100 g Erde absorbiren. Die Zahl, welche diese Menge Stickstoff in ccm ausdrückt, wird als Absorptionsgrösse bezeichnet und dient als Maassstab für das Absorptionsvermögen verschiedener Erden.

b) Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder Wasserkapacität des Bodens. Die wasserfassende oder wasserhaltende Kraft eines Bodens ist die Fähigkeit desselben, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen. Zur Bestimmung derselben verfährt man wie folgt: Ein Cylinder aus Zinkblech oder Glas von 4 cm lichtem Durchmesser und genau 200 ccm Rauminhalt ist am Boden mit einem feinen Nickeldrahtnetz versehen. Vor dem Versuch legt man auf den Drahtnetzboden des Cylinders feine angefeuchtete Leinwand, darauf füllt man die lufttrockene Erde in kleinen Portionen in den Cylinder, indem man zugleich durch gelindes

[1]) Landw. Versuchsst. 17, 85.

Aufklopfen des Cylinders auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensetzen der Bodentheilchen bewirkt. Man wiegt nun den mit Boden gefüllten Cylinder, stellt dann denselben so tief in einer Glaswanne in Wasser, dass der Siebboden 5—10 mm in dasselbe hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten, und lässt die Erde von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit an der Oberfläche desselben. Man lässt den Apparat in Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesammte Gewichtszunahme ergiebt die Menge des absorbirten Wassers.

4. Chemische Untersuchung.

Zur chemischen Untersuchung nimmt man den durch trockenes Absieben mittels des 3 mm-Siebes erhaltenen Feinboden und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Bei gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenanalyse wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und ausserdem der durch 3 Stunden langes Erwärmen des Bodens mit 10procentiger Salzsäure — auf 1 Gewichtstheil Boden 2 Volumentheile 10procentiger Säure unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens — auf dem Wasserbade erhaltene Extrakt auf seine Bestandtheile untersucht; letztere Untersuchung wird zumeist auf Kalk, Kali und Phosphorsäure beschränkt.

Um die chemische Konstitution eines Bodens besser beurtheilen zu können, behandelt man den Boden successive mit

a) kohlensäurehaltigem Wasser,
b) kalter koncentrirter Salzsäure,
c) heisser koncentrirter Salzsäure,
d) koncentrirter Schwefelsäure,
e) Flusssäure.

a) Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser. 1500 g Boden werden mit 6000 ccm des mit Kohlensäure zu $^1/_4$ gesättigten Wassers in einer gut verschliessbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das kohlensäurehaltige Wasser erhält man in der Weise, dass man 1500 ccm destillirten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 ccm Wasser verdünnt. Unter häufigem Umschütteln lässt man die Mischung 3 Tage lang stehen, lässt dann absetzen, giesst $^2/_3$ der Flüssigkeit = 4000 ccm = 1000 g Boden möglichst klar ab und filtrirt dieselbe darauf durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des

Trichters. Ein Theil des Filtrates wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Gesammtmenge der in Lösung gegangenen Substanzen. Um auch die Menge der gelösten Mineralstoffe kennen zu lernen, glüht man den Rückstand gelinde unter wiederholter Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und wägt. Dieser Rückstand kann auch zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile dienen.

b) Behandlung des Bodens mit kalter koncentrirter Salzsäure. 750 g Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 ccm 25procentiger Salzsäure[1]) übergossen und unter häufigem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei müssen die im Boden enthaltenen Karbonate berücksichtigt werden, d. h. man muss eine um so stärkere Salzsäure verwenden, je reicher der Boden an Karbonaten ist, sodass nach Sättigung der Karbonate auf 1 Gewichtstheil des lufttrockenen Bodens stets 2 Volumtheile 25procentiger Salzsäure einwirken.

Nach beendeter Einwirkung dekantirt man 1000 ccm = 500 g Boden ab, verdampft im Wasserbade unter Zusatz von wenigen ccm Salpetersäure — zur Oxydation des Eisenoxyduls und zur Zerstörung der organischen Substanz — zur Trockne, scheidet die Kieselsäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Trocknen bei 100—105° C. in bekannter Weise ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, füllt mit der abgeschiedenen Kieselsäure zu 1000 ccm auf, filtrirt durch ein Faltenfilter und bestimmt in dem Filtrat in drei Portionen 1. Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, 2. Schwefelsäure und Alkalien, 3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung dieser Bestandtheile erfolgt nach den bekannten Methoden. Man fällt Eisenoxyd und Thonerde durch Natriumacetat, als basisch essigsaure Salze bezw. Phosphate, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, theilt die Lösung in 2 Theile, fällt in der einen Hälfte $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ und bestimmt in der anderen Hälfte das Eisen nach der Reduktion titrimetrisch mit Chamäleonlösung. Aus der Differenz des obigen Befundes an Eisenoxyd + Thonerde + Phosphorsäure und dem zuletzt gefundenen Eisen + Phosphorsäure, welche besonders zu ermitteln ist, erhält man den Gehalt an Thonerde. Das Mangan wird zweckmässig in dem essigsauren Filtrat durch Chlor als Superoxyd abgeschieden; letzteres wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Ammon übersättigt, das kohlensaure Mangan abfiltrirt, durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches ge-

[1]) Die Salzsäure muss frei sein von Arsen, da letzteres die Bestimmung der Phosphorsäure unrichtig ausfallen lassen würde.

wogen. Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, um das Chlor zu verjagen, neutralisiert dieselbe mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon, filtrirt nach mehrstündigem Stehen, glüht den Niederschlag und wägt ihn als Calciumoxyd. Das Filtrat von dem oxalsauren Kalk wird zur Fällung der Magnesia mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium versetzt, der Niederschlag nach 12stündigem Stehen filtrirt, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Die Schwefelsäure wird durch Zusatz von Chlorbaryum als Baryumsulfat gefällt und als solches gewogen. Das erhaltene Filtrat versetzt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und verdampft das Filtrat in einer grossen Platinschale oder in einer glasirten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Die trockenen Ammonsalze werden in letzterem Falle mittels eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig verjagt; nach dem Erkalten spült man die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in die Platinschale, setzt Oxalsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade und glüht vorsichtig. Dabei gehen die oxalsauren Salze in Karbonate über und werden die Alkalien von den noch vorhandenen Resten von Magnesia, Kalk, Baryt, Mangan, Thonerde etc. getrennt. Der Glührückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft; der Rückstand wird schwach geglüht und als Gesammt-Chloralkalien gewogen. Darauf wird der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, durch ein gewogenes Filter filtrirt und als Kaliumplatinchlorid gewogen. Die Differenz aus dem aus letzterem berechneten Chlorkalium und den Gesammtchloralkalien ergiebt den Gehalt an Chlornatrium.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man die ursprüngliche Lösung mehrmals mit Salpetersäure ein, nimmt dann den Rückstand mit dieser Säure auf und fällt mit molybdänsaurem Ammon. Zur schnellen Bestimmung der Phosphorsäure kann man auch nach M. Märcker in folgender Weise verfahren: 25 g Boden werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm koncentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Erkalten auf 500 ccm gefüllt und hiervon 100 ccm zur Fällung verwendet. Letztere werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach angesäuert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Märckerscher Citratlösung — 1100 g reiner Citronensäure in 4000 g 24procentigen Ammoniaks gelöst und mit Wasser auf 10 l gefüllt — und 25 ccm

Magnesiamixtur versetzt, $^1/_2$ Stunde mittels Rührapparates umgerührt und erst nach 24—48stündigem Stehen abfiltrirt.

c) Behandlung des Bodens mit heisser koncentrirter Salzsäure. 150 g Boden werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 ccm koncentrirter reiner Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde im Kochen erhalten und darauf nach Verdünnen mit Wasser und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtrirt. Das Filtrat wird wie unter b) untersucht.

d) Behandlung des Bodens mit koncentrirter Schwefelsäure. Der von c) verbleibende Rückstand wird nach dem Trocknen an der Luft gewogen und hiervon dann ein Theil zur Aufschliessung mit Schwefelsäure verwendet. Zu dem Zwecke wird der Boden in einer Platinschale mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und dann die Schwefelsäure in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt; die Operation wird 2—3mal wiederholt. Der Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtrirt. In dem Filtrat werden Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und die Alkalien nach den oben unter b) angegebenen Methoden bestimmt. Im Rückstande befinden sich Kieselsäure, Sand und Silikate; durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird die aufgeschlossene Kieselsäure entfernt, sodass noch Quarzsand und Silikate verbleiben, welche nach dem Trocknen und Einäschern des Filters gewogen und im Achatmörser fein zerrieben werden. Ein Theil dieses Rückstandes dient zur

e) Behandlung mit Flusssäure. Man verwendet hierbei zweckmässig die flüssige Flusssäure und verfährt dabei wie folgt: Man bringt obigen Rückstand in eine Platinschale, feuchtet ihn mit Wasser an und übergiesst mit starker Flusssäure; die Schale wird unter Bedecken und öfterem Umrühren des Inhalts mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen gelassen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit koncentrirter Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen der Schale verjagt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und gekocht; wenn sich nicht alles löst, wird filtrirt und der Rückstand von Neuem mit Flusssäure behandelt. In den vereinigten Filtraten werden Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach den obigen Methoden bestimmt.

Bestimmung einzelner Bestandtheile des Bodens.

a) Hygroskopisches Wasser. 5 — 10 g lufttrockenen Bodens werden im Trockenkölbchen im Luftbade bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Chemisch gebundenes Wasser bezw. Glühverlust. Ausser dem hygroskopischen, mechanisch absorbirten Wasser ist im Boden in den Hydroxyden, Gips, Thon etc. noch chemisch gebundenes Wasser vorhanden, welches durch Trocknen bei 100° nicht entfernt wird. Zur Bestimmung des letzteren werden 10 g Boden schwach geglüht, bis alle organische Substanz zerstört ist; darauf behandelt man den Glührückstand mit kohlensaurem Ammon, glüht wieder und wiederholt diese Operation so lange, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert. Bringt man von dem so ermittelten Glühverlust die vorhandene Menge organischer Substanz (s. weiter unten) und die Menge des hygroskopischen Wassers in Abzug, so ergiebt die Differenz die Menge des chemisch gebundenen Wassers. Dieses Resultat ist aber nur annähernd richtig, denn einmal wird bei grösseren Mengen kohlensaurer Erde ein Theil der Kohlensäure durch das Glühen verflüchtigt, ferner geht vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd über und schliesslich bilden auch grössere Mengen von Ammoniak- und salpetersauren Salzen Fehlerquellen.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen wird zur Bestimmung des Glühverlustes der Boden bei 140° C. getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder schwach geglüht. Wenn, wie angenommen wird, das chemisch gebundene Wasser bei 140° C. fortgeht, so giebt der Glühverlust hier die organische Substanz an. Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dieses Verfahren nicht zulässig, da schon bei 120° C. energische Zersetzungen der Humusstoffe eintreten.

c) Humus. Der Humusgehalt des Bodens ist nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen nach der von G. Loges[1]) vorgeschlagenen Methode zu bestimmen. Die Ausführung ist folgende: 5—10 g des zu untersuchenden Bodens werden zur Austreibung der fertiggebildeten Kohlensäure im Hoffmeister'schen Glasschälchen mit verdünnter Phosphorsäure — schweflige Säure ist nicht so empfehlenswerth — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Glasschälchen wird zusammen mit dem eingetrockneten Boden zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene 60 cm lange Verbrennungsröhre gebracht; an die mit dem Boden vermischte feinpulverige Kupferoxydschicht schliesst sich, durch Asbestpfropfen getrennt,

[1]) Landw. Versuchsst. 1883, **28**, 229.

eine 20 cm lange Schicht von körnigem Kupferoxyd, hieran zur Reduktion des entstehenden Stickoxydes eine 10—12 cm lange Kupferdrahtspirale oder auch eine ebenso lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduktion des Stickoxydes auch Chlor zurückhält. Man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparates ergiebt die aus dem Humus gebildete Kohlensäure.

Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muss man die erstere für sich bestimmen und von der Gesammtmenge Kohlensäure abziehen.

Warington und Peake[1]) schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs vor. 10 g Boden werden zunächst zur Entfernung der Kohlensäure der Karbonate mit einer koncentrirten Lösung von schwefliger Säure gelinde erwärmt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Verbrennungsrohr geschoben, dessen vorderer Theil mit Kupferoxyd gefüllt ist, und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die vielfach in Vorschlag gebrachten Methoden der Oxydation auf nassem Wege mittels Chromsäure oder Schwefelsäure und Permanganat liefern durchweg zu niedrige Resultate — nach Versuchen von G. Loges 64—96 Proc., nach Warington und Peake Chromsäure 72—83 Proc., Permanganat 89—95 Proc. des Gesammtkohlenstoffs — und sind daher für die Bodenanalyse zu verwerfen.

Aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt kann man die Menge der wasserfreien und stickstofffreien Humussubstanz durch Rechnung finden, wobei man nach E. Wolff in dieser Substanz 58 Proc. Kohlenstoff annimmt. Man findet demnach den Gehalt an Humussubstanz, indem man die erhaltene Menge Kohlenstoff mit 1,724 oder die gefundene Menge Kohlensäure mit 0,471 multiplicirt.

Ueber die Beschaffenheit der Humussubstanz können wir uns in folgender Weise einigen Aufschluss verschaffen.

Zunächst bietet uns das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff einen Anhalt; je enger bei mittleren Humusgehalt (3—4 %) dieses Verhältniss ist, desto günstiger ist es. Das Verhältniss von organisch gebundenem Stickstoff zu Kohlenstoff schwankt von 1 : 5 bis 1 : 40.

Durch die mikroskopische Untersuchung der einzelnen

[1]) Warington u. Peake, Mitth. a. d. Laborat. zu Rothamsted; vergl. Hoffmann's Jahresber. **23**, S. 392 und Ber. **13**, 2096.

Schlämmprodukte, durch die Ermittelung des Glühverlustes der letzteren vergewissert man sich über den Grad der Zersetzung und Vermoderung des Humus.

Man beobachtet die Reaktion des Bodens, indem man denselben in mässig feuchtem Zustande auf empfindliches Lackmuspapier legt. Reagirt der Boden bleibend sauer — eine vorübergehende, beim Trocknen des Papiers verschwindende Röthung rührt selbstverständlich von der Kohlensäure her —, so kann man die Menge der freien Säure annähernd bestimmen, indem man 50 g Boden mit Wasser kocht und diese Mischung mit verdünntem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion kocht.

Man ermittelt nach Knop[1]) das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Kalk, welches fast ausschliesslich den Humusstoffen zuzuschreiben ist. Zu dem Zwecke lässt man 100 g Boden mit 200 ccm einer ammoniakalischen Calciumnitratlösung, welche in 200 ccm 1 g CaO und eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält, 24 Stunden unter Umschütteln in Berührung, filtrirt und bestimmt in einem Theile des Filtrates den Kalk.

d) Kohlensäure. Die gebundene Kohlensäure kann entweder durch den Gewichtsverlust oder durch direkte Wägung nach den bekannten Methoden bestimmt werden.

Wenn es sich um die Ermittelung der in der Bodenluft gasförmig vorhandenen Kohlensäure, welche einen Maassstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Grösse der Zersetzungsprocesse abgiebt, handelt, so treibt man in den Boden ein grösseres cylindrisches Loch, versenkt darin mehrere Gas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe und lässt das Loch sich von selbst wieder zuziehen oder füllt es mit der ausgehobenen Erde wieder an. Nach einigen Tagen verbindet man das Ende der ca. 15 cm über der Bodenoberfläche befindlichen Röhre (bezw. Röhren) mit einer Gasreinigungsflasche, worin sich konc. Schwefelsäure befindet und letztere weiter mit einem Pettenkofer'schen Absorptionsrohr, in welches man ein abgemessenes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt gebracht hat, saugt die Bodenluft hindurch und bestimmt den nicht mit Kohlensäure gesättigten Theil durch Zurücktitriren mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator. Will man die Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmen, so saugt man die Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat, welcher zum Abhalten von Wasser an beiden Seiten durch Chlorcalciumrohre abgetrennt ist.

Vor Beginn des Versuches ist stets ca. 1 Liter Luft mittels

[1]) Landw. Versuchsst. 8, 40.

Aspiratoren abzusaugen und dann erst die Absorptionsflüssigkeit einzuschalten.

e) Gesammtstickstoff. Der Gesammtstickstoff wird nach der Methode von Kjeldahl bestimmt; ist Salpetersäure vorhanden, so verfährt man nach der Methode von Jodlbaur. In jedem Falle verwendet man von Humus- und Moorboden 1—2 g, von humosem Sandboden 2—5 g und von gewöhnlichem Ackerboden 5—10 g Substanz in lufttrockenem, fein gepulvertem Zustande. Um ein Stossen bei der Destillation zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser, giesst die Lösung von dem zurückbleibenden Sande ab, giebt wiederum Wasser in den Kolben, schüttelt den Sand damit gehörig und giesst die Lösung wieder ab; diese Operation wiederholt man noch etwa drei Mal und destillirt darauf aus den vereinigten Lösungen den Stickstoff in gewohnter Weise ab.

f) Ammoniakstickstoff. Ammoniak findet sich in der Regel nur in sehr geringer Menge im Boden. Zur Bestimmung desselben verfährt man nach E. Wolff folgendermaassen: 100 g Feinerde werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 5 g ausgeglühte, gebrannte Magnesia aufgeschlämmt sind, übergossen, gut umgeschüttelt und 200 ccm bei gleichmässiger Kochhitze (zweckmässig im Sandbade, da die Mischung über freiem Feuer sich schlecht kocht) abdestillirt; das übergehende Ammoniak wird in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

Man kann auch in folgender Weise verfahren: 100 g Feinerde werden in einen gewogenen, 1—2 Liter fassenden Kolben gebracht; dazu setzt man zunächst 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4) und nach dem Entweichen der Kohlensäure noch so viel dieser Salzsäure, bis die Salzsäure auch nach öfterem Umschütteln unverkennbar vorwaltet. Darauf setzt man ammoniakfreies Wasser zu, bis die Flüssigkeitsmenge etwa 400 ccm beträgt, mischt gehörig, wägt den Kolben, lässt den Boden absetzen und hebert die überstehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab; durch Zurückwägen des Kolbens erfährt man die Menge der dekantirten Flüssigkeit. Um zu erfahren, welchen Theil der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtrirt man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesammtinhalts der Kochflasche ab. In der dekantirten salzsauren Bodenlösung bestimmt man das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia.

g) Salpetersäurestickstoff. Man übergiesst 1000 g des lufttrockenen Feinbodens mit so viel Wasser, dass die Menge desselben einschliesslich der im Boden vorhandenen Feuchtigkeit zusammen 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter und koncentrirt 1000 ccm

des Filtrats unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat durch Eindampfen im Wasserbade auf ein kleines Volumen. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch, und nach dem Filtriren der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt; darauf wird filtrirt und in dem Filtrat die Salpetersäure nach der Methode von K. Ulsch, Schlösing, Böttcher etc. bestimmt (vergl. unter Abwasser, S. 773).

h) Der Stickstoff in Form von organischen Verbindungen wird durch Differenzrechnung gefunden, indem man von dem Gesammtstickstoff diejenige Menge Stickstoff in Abzug bringt, welche in Form von Ammoniak und Salpetersäure vorhanden ist.

i) Chlor. Man übergiesst 300 g lufttrockener Feinerde mit so viel destillirtem Wasser, dass einschliesslich der im Boden enthaltenen Feuchtigkeit die Gesammtmenge 900 ccm beträgt, lässt unter Umschütteln 48 Stunden stehen, filtrirt 450 ccm (entsprechend 150 g Feinboden) ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron bis auf etwa 200 ccm ein, filtrirt nochmals und bestimmt in dem Filtrat das Chlor entweder maass- oder gewichtsanalytisch nach den bekannten Methoden.

k) Schwefel. Nicht selten enthält der Boden Schwefel in Form von Schwefelmetallen oder organischen Verbindungen. In diesem Falle wird man in dem geglühten Boden mehr Schwefelsäure finden, wie in dem ungeglühten Boden. Da gerade manche Schwefelverbindungen z. B. Schwefelcalcium) von Nachtheil für die Pflanzen sind, auch andere an sich nicht schädliche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefeleisen) durch Oxydation in lösliche schädliche Verbindungen (schwefelsaures Eisenoxydul) übergehen, da endlich auch die Gegenwart solcher Verbindungen auf ungünstige physikalische Beschaffenheit des Bodens hindeutet, so kann die Bestimmung desjenigen Schwefels, welcher nicht als Schwefelsäure im Boden vorhanden ist, oft von Wichtigkeit sein. Bei der Bestimmung des Schwefels übergiesst man 25 g der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer koncentrirten Lösung von salpetersaurem Kali und Kalilauge und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbaryum. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heisser Salzsäure bereiteten Auszuge gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

M. Fleischer[1]) verfährt wie folgt: 20 g der extrahirten und getrockneten Feinerde werden in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luftstrome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schwefelige Säure überführt wird. Die Substanz wird in dem Verbrennungsrohr zwischen Glaswollepfropfen lose eingeschlossen; das eine Ende des Rohres ist mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche verbunden, um den durchzusaugenden Luftstrom kontroliren zu können, das andere Ende ist umgebogen und etwas ausgezogen und endet in einer Peligot'schen U-Röhre, welche schwefelsäurefreie Kalilauge enthält. Das andere Ende der Peligot'schen Röhre trägt ein Rohr, welches mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält und vermittels eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres, das an dem horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, zum Aspirator führt; in die letztere Kugel bringt man neutralisirte Laskmuslösung, welche während des Versuches ihre Farbe nicht ändern darf. Während des Erhitzens der Substanz in dem so beschickten Rohre wird beständig Luft durchgeleitet; das Erhitzen geschieht von hinten nach vorn fortschreitend bis zur Rotglut. Auch die im vorderen Theile des Verbrennungsrohres sich verdichtenden Destillationsprodukte werden durch vorsichtiges Erhitzen in die Vorlage hinübergetrieben. Nach dem Erhitzen wird die Kalilauge mit Salpetersäure übersättigt, zur Oxydation der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure mit Brom versetzt und darauf das Brom durch Kochen entfernt. Darauf fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der üblichen Weise.

Für Moorboden empfiehlt es sich, die Substanz im Sauerstoffstrome zu glühen.

M. Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure wie folgt: 1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasserauszuges übrig bleibt); 2. Schwefelsäure in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasserauszuges); 3. Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser extrahirten Bodens erhalten).

l) Eisenoxydul. Die Schädlichkeit der Eisenoxydussalze, besonders wenn sie in löslichem Zustande vorhanden sind, ist bekannt; oft kann die Gegenwart derselben der alleinige Grund der Unfruchtbarkeit eines Bodens sein. Leider macht die Gegenwart von organischen Substanzen die genaue Ermittelung der Menge des Eisenoxyduls oft zur Unmöglichkeit. Es genügt in vielen Fällen aber auch schon der qualitative Nachweis desselben, besonders wenn man Rücksicht auf die

[1]) Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung 1887, 126.

Löslichkeit nimmt, indem man den Boden in einer Kohlensäureatmosphäre mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnter Essigsäure, kalter und heisser Salzsäure, Schwefelsäure, neutralen weinsauren Salzen u. s. w.) behandelt und diese Lösungen qualitativ mittels Ferridcyankaliums auf Eisenoxydul prüft.

Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g des lufttrockenen Bodens in einen 250 oder 500 ccm fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bezw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann durch ein Bunsen'sches Ventil verschlossen. Man digerirt jetzt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, lässt erkalten, füllt mit ausgekochtem destillirten Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, bis zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man lässt verstopft stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit ab und titrirt diese mit $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, indem man dabei die erste, einige Sekunden anhaltende Röthung der Lösung als Endreaktion annimmt. Bei humusreichem Boden kann diese Methode leicht zu hohe Resultate geben, weil die gelöste organische Substanz schon in der Kälte auf Chamäleon wirkt.

m) Kupfer und Blei. Diese Metalle finden sich zuweilen im natürlichen Boden, sie können aber auch durch Fabrikabgänge oder durch die Düngung mit Strassenkehricht bezw. Hausabfällen in den Boden gelangen. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muss man stärker mit Salzsäure ansäuern, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink theilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von R. Grundmann setzt man auf etwa 250 ccm Lösung 30 ccm Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht zu und leitet bei etwa 70° C. Schwefelwasserstoff ein bis zum starken Vorwalten, filtrirt, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn, löst ihn wieder in Königswasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der auf diese Weise zinkfreie Niederschlag wird wieder abfiltrirt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht geringem Ueberschuss, verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser und $^1/_3$ des Volumens Alkohol hinzu und filtrirt sofort das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie

Schwefelsäure enthalten, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Alkohol, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als Bleisulfat.

Im Filtrat vom Bleisulfat wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

n) Zink. In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink in folgender Weise bestimmt. Zunächst scheidet man das Eisen durch essigsaures Natron ab, filtrirt und fällt das Zink in dem Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung. Nach 12 stündigem Stehen an einem warmen Orte wird filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzinkniederschlage enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kali mit Ammoniak übersättigt; das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Lösung gelöst bleibt. Man filtrirt das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die warme essigsaure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydirt wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedhitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisirt hat, das Zink mit Natriumkarbonat als Zinkkarbonat, kocht so lange, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist (da diese Zinkkarbonat in Lösung hält), filtrirt sodann, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd.

B. Moorboden.

1. Probenahme.

Bei der Entnahme von Proben ist auch bei Moorboden vor allem darauf zu achten, dass die entnommenen Proben wirkliche Durchschnittsproben darstellen. Zu dem Zwecke verfährt man nach den von der Moorversuchsstation in Bremen aufgestellten Grundsätzen in folgender Weise:

„Man stelle zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

a) einen einheitlichen Charakter tragen oder b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a) vertheile man die Probenahme gleichmässig über die ganze Fläche in der Weise, dass man an möglichst vielen Stellen

1. Proben von ca. 1 — 2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,

2. Proben von ca. 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.

3. Für den Fall, dass die Gräben schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, halte man den mineralischen Theil (Probe 3) von dem moorigen Theil der Probe 2 gesondert.

Im Falle b) behandele man jede einzelne der untereinander verschiedenen Flächen für sich und entnehme somit weitere Proben: 1 a, 2a etc., 1b etc.

Sämmtliche Proben unter 1 werden auf das sorgfältigste durcheinander gemischt, daraus ein Durchschnittsmuster von 2—3 kg entnommen und in einem vorher mit unauslöschlicher Farbe numerirten Beutel verpackt. In derselben Weise wird mit den anderen Proben verfahren. Es ist wünschenswerth, dass den Proben ein unverletztes charakteristisches Stück der ursprünglischen Bodennarbe (Gras-, Heide-, Moornarbe) beigelegt werde.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesenkalk u. dgl., welche möglicherweise für die Melioration des Moorbodens Bedeutung gewinnen können, so sind auch hiervon Durchschnittsproben von 1—1½ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungsverhältnisse, des räumlichen Umfanges etc. zu versehen."

Bei der Probenahme ist besonders auch der Grad der Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste festzustellen, insbesondere ob die Struktur der Pflanzen noch zu erkennen ist, ob der Boden erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint. Je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist, desto besser ist der Boden für die Kultivirung geeignet.

2. Die Untersuchung des Moorbodens.

Bei Moorboden ist die Bestimmung des Volumgewichtes besonders wichtig, denn in Folge des schwankenden Mineralstoffgehaltes, des verschiedenen Zersetzungsgrades und der Verschiedenheiten in der Dichtigkeit der Lagerung können nicht die gewichtsprocentischen Zahlen der vorhandenen Nährstoffe, sondern nur die in einer bestimmten Schicht den Pflanzen zugänglichen Nährstoffe uns den wirklichen Nährstoffgehalt des betreffenden Bodens erkennen lassen. Deshalb ist es das Beste, man giebt an, wieviel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolumen, z. B. auf einer Fläche von 1 ha, in der Ober-

flächenschicht von 0,20 cm oder in einer gleichmächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist.

Zur Bestimmung des Volumgewichtes wird die gut gemischte Moorprobe mit den Händen möglichst dicht zusammengepresst, die Masse sodann geebnet und aus derselben mit Hülfe einer vorher tarirten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe, entsprechend 1000 bezw. 3375 ccm Inhalt ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse wird dann zerkleinert und zur chemischen Untersuchung verwendet.

Die Bestimmung der Trockensubstanz erfolgt durch Ausbreiten von 2—3 g Substanz in einer Schale, welche über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid aufgestellt ist. Die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und muss daher schnell gewogen werden.

Die Veraschung des Moores geschieht am besten in einer geräumigen Platinschale. Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erfolgt nach den bekannten Methoden.

3. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens.

Zur Bedeckung für den Moorboden verwendet man den Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. Dabei handelt es sich meistens um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne kohlensauren Kalk, um kalkfreie und kalkhaltige Thonböden oder um Wiesenmergel. Bei der Untersuchung, ob diese Materialien für die Bedeckung geeignet sind, begnügt man sich in der Regel mit einer qualitativen Prüfung auf pflanzenschädliche Stoffe. Als solche kommen Schwefelkies und seine Oxydationsprodukte, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure in Frage.

Zum Nachweis von Eisenoxydul wird die Substanz mit Wasser übergossen und nach Zusatz von rothem Blutlaugensalz unter Umrühren 24 Stunden stehen gelassen; Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Eisenoxydul an. Bei Anwesenheit von kohlensauren Salzen wird, wenn aus Schwefeleisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und wenn die Karbonate ausreichen, alles Eisensulfat in Karbonat zu verwandeln, kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

Schwefeleisen giebt bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von schwefliger Säure bezw. Schwefelsäure ab, man wird deshalb aus dem Geruch nach schwefliger Säure auf das Vorhandensein von Schwefeleisen schliessen können.